

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

Contribuição para o desenvolvimento de metodologia analítica aplicada à determinação de arsénio em águas superficiais

Caso de estudo: Bacias hidrográficas do Tejo e Ribeiras do Oeste

Filipa R. P. Machado

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Gestão da Água.

Orientador: Professora Doutora Maria Conceição Raimundo Santos

Co-Orientador: Professor Doutor António Carmona Rodrigues

Monte de Caparica, 2010

Talvez a poluição da água não seja mais do que a poluição da alma humana. A sociedade moderna chegou o mais longe que podia chegar. O que será que nos espera agora? Somos os únicos que temos o poder e a responsabilidade para restaurar o ciclo da Natureza.

(in *A vida secreta da Água*, Masaru Emoto)

Agradecimentos

À Professora Doutora Maria Conceição Raimundo Santos, agradeço a orientação deste estudo, mas também a paciência, a disponibilidade, os conselhos e sugestões fundamentais para a elaboração deste estudo.

Ao Professor Doutor António Carmona Rodrigues por todo o apoio, disponibilidade e conselhos.

Um agradecimento muito especial à Eng.^a. Hortense Figueiredo, do laboratório da ARH-Tejo por todo o apoio e ajuda desde o primeiro até ao último dia. A todos os membros da instituição por todo o apoio e carinho dado durante o decorrer do estudo.

Um enorme agradecimento aos meus pais por tudo o que me têm proporcionado, pois sem eles e sem o seu apoio nada seria possível. Aos meus avós por estarem sempre presentes e pelo apoio incondicional, compreensão e carinho dado.

Ao meu namorado, por todo o apoio e compreensão nas alturas de maior pressão.

Finalmente a todos os meus amigos que me apoiaram, deram força e que tiveram paciência para me aturar nos dias mais complicados.

Índice

Índice de figuras	IX
Índice de quadros	X
Simbologia e Notações	XII
1. Resumo	1
2. Abstract	2
3. Introdução	3
3.1. Água	3
3.1.1. Um bem fundamental à vida	3
3.2. Enquadramento legal	9
3.3. Arsénio	12
3.3.1. O elemento, propriedades físico-químicas	12
3.3.2. Especificação do elemento	14
3.3.3. O arsénio no ambiente	16
3.3.4. Arsénio e a saúde humana	27
3.3.5. Breve caracterização mundial	32
3.3.6. Breve caracterização nacional	37
4. ARH - Tejo (Instituição de Acolhimento)	39
5. Métodos de determinação de arsénio	43
5.1. Espectrometria de absorção atómica com geração de hidretos	43
5.2. Outros métodos	45
6. Metodologia	47
6.1. Locais de amostragem (Área em estudo)	47
7. Metodologia analítica	51
7.1. Reagentes	51
7.2. Gases	51
7.3. Material	52
7.4. Equipamento	52

7.5. Procedimento analítico	52
7.5.1. Pré-redução das amostras.....	52
7.5.2. Condições operatórias.....	53
7.5.3. Resumo do processo	53
7.5.4. Gama de aplicação	53
7.5.5. Preparação das amostras e padrões de calibração e controlo	53
7.5.6. Análise das amostras.....	54
7.5.7. Controlo da qualidade dos resultados	54
7.6. Análise estatística.....	56
7.7. Apresentação e discussão de resultados	59
7.8. Selecção da gama de trabalho	59
7.9. Critérios de aceitação.....	62
7.10. Estimativa de cálculo da incerteza	67
7.11. Análise temporal	68
8. Conclusões e perspectivas futuras.....	77
9. Bibliografia	79
9.1. Endereços electrónicos consultados	85
Anexos.....	87
Anexo I – Tabela da da distribuição F de Snedecor.....	89
Anexo II – Tabelas relativas à análise dos resultados obtidos	91

Índice de figuras

FIGURA 1 - DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA NA TERRA (4).	5
FIGURA 2 - REPARTIÇÃO MÉDIA DAS CAPTAÇÕES SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS EM RELAÇÃO AO TOTAL CAPTADO	6
FIGURA 3 - EVOLUÇÃO DA POPULAÇÃO SERVIDA COM SERVIÇOS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA (21)	7
FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÃO DA POPULAÇÃO SERVIDA COM ABASTECIMENTO DE ÁGUA, POR REGIÃO HIDROGRÁFICA (21)	7
FIGURA 7 - PERCENTAGEM DE ÁGUA DE CONSUMO HUMANO CONTROLADA E DE BOA QUALIDADE (22).....	8
FIGURA 5 - POPULAÇÃO ABASTECIDA POR CONCELHO EM PORTUGAL CONTINENTAL EM 2008 (23)	8
FIGURA 6 - NÚMERO MÉDIO DE HABITANTES POR ZONA DE ABASTECIMENTO EM PORTUGAL CONTINENTAL EM 2008 (23)....	8
FIGURA 8 - DIAGRAMA EH - PH DAS ESPÉCIES DE ARSÉNIO NUMA SOLUÇÃO AQUOSA COM AS A 25 °C E UMA ATMOSFERA (31).....	15
FIGURA 9 - ESPECIAÇÃO DO ARSENITO (A) E DO ARSENATO (B) EM FUNÇÃO DO PH (FORÇA IÓNICA DO MEIO DE CERCA DE 0,1 MOL/L) (56).....	15
FIGURA 10 - CICLO DO ARSÉNIO (94).	16
FIGURA 11 - MANCHAS NA PELE CAUSADAS PELA CONTAMINAÇÃO COM ARSÉNIO (ADAPTADO DE (7) E (44)).....	28
FIGURA 12 – “ALDRICH – MEES”, MANCHAS NAS UNHAS PROVOCADAS PELA INTOXICAÇÃO POR ARSÉNIO (97).	29
FIGURA 13 – “SALVARSAN” (99).	30
FIGURA 14 - ALGUMA DAS CONTAMINAÇÕES DE ÁGUAS POR ARSÉNIO A NÍVEL MUNDIAL (74).	34
FIGURA 15 - COMPONENTES BÁSICOS DE ESPECTROFOTÓMETRO	43
FIGURA 16 – ÁREA DE JURISDIÇÃO DA ARH DO TEJO, I.P.; CONCELHOS ABRANGIDOS E MASSAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEAS. COM INDICAÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM EM ESTUDO (ADAPTADO DE (6)).	48
FIGURA 17 - REGRESSÃO LINEAR	60
FIGURA 18 - REGRESSÃO POLINOMIAL	61
FIGURA 19 - RESULTADOS OBTIDOS RELATIVAMENTE À AMOSTRA 2.....	69
FIGURA 20 - RESULTADOS OBTIDOS RELATIVAMENTE À AMOSTRA 3.....	69
FIGURA 23 - RESULTADOS OBTIDOS RELATIVAMENTE À AMOSTRA 12	70
FIGURA 21 - RESULTADOS OBTIDOS RELATIVAMENTE À AMOSTRA 4.....	70
FIGURA 22 - RESULTADOS OBTIDOS RELATIVAMENTE À AMOSTRA 9.....	70
FIGURA 24 - RESULTADOS OBTIDOS RELATIVAMENTE À AMOSTRA 18.	71
FIGURA 25 - RESULTADOS OBTIDOS RELATIVAMENTE À AMOSTRA 29.	71
FIGURA 26 - RESULTADOS OBTIDOS RELATIVAMENTE À AMOSTRA 25.	71
FIGURA 27 - RESULTADOS OBTIDOS RELATIVAMENTE À AMOSTRA 32.	72

Índice de quadros

QUADRO 1 - PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICAS DO ARSÉNIO (ADAPTADO DE (31) E (101)).....	13
QUADRO 2 - TEORES MÉDIOS DE ARSÉNIO NA ÁGUA DA CHUVA (73).	18
QUADRO 3 - NÍVEIS DE ARSÉNIO EM ÁGUAS DE ESTUÁRIO (73).....	18
QUADRO 4 - TEORES DE ARSÉNIO EM ÁGUAS DE RIO E LAGOS (73).....	19
QUADRO 5- TEORES DE ARSÉNIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE DIFERENTES PAÍSES (ADAPTADO DE (25)).....	20
QUADRO 6 - VALORES INDICATIVOS DE ARSÉNIO QUE EVENTUALMENTE PODEM SER INTRODUZIDOS NA ÁGUA ATRAVÉS DE REAGENTES USADOS NO TRATAMENTO DA ÁGUA (68).	24
QUADRO 7 - CRONOLOGIA DOS VALORES RECOMENDADOS PARA O ARSÉNIO NAS ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO PELA OMS (ADAPTADO DE (81)).....	32
QUADRO 8 - LIMITES NACIONAIS ACTUALMENTE ACEITES PELOS RESPECTIVOS PAÍSES (81).	33
QUADRO 9 - CONTAMINAÇÃO DE ARSÉNIO A NÍVEL MUNDIAL (2) (72) (76).	34
QUADRO 10 - ESTUDO DA HOMOGENEIDADE DE VARIÂNCIAS.....	59
QUADRO 11 - DADOS RELATIVOS ÀS CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	62
QUADRO 12 - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESTUDO DA REPETIBILIDADE E DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO ...	63
QUADRO 13 - RESULTADOS OBTIDOS NAS ANÁLISES EM DUPLICADO.	64
QUADRO 14 E 15 - ESTUDO DOS PADRÕES DE CONTROLO	65
QUADRO 16 - PERCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO.....	66
QUADRO 17 - RESULTADOS OBTIDOS DAS DIVERSAS ANÁLISES AO LONGO DOS MESES DE ESTUDO.....	68
QUADRO 18 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS COM OS DE UM LABORATÓRIO EXTERNO.	73
QUADRO 19 - REGRESSÃO LINEAR ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS E OS DE UM LABORATÓRIO ACREDITADO.	74
QUADRO 20 - ENSAIO INTERLABORATORIAL AQUACHECK	74
QUADRO 21 - ENSAIO INTERLABORATORIAL RELACRE	75
QUADRO 22 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 1.....	91
QUADRO 23 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 2.....	92
QUADRO 24 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 3.....	93
QUADRO 25 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 4.....	94
QUADRO 26 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 5.....	95
QUADRO 27 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 6.....	95
QUADRO 28 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 7.....	96
QUADRO 29 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 8.....	97
QUADRO 30 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 9.....	97
QUADRO 31 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 10.....	98
QUADRO 32 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 11.....	98
QUADRO 33 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 12.....	99
QUADRO 34 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 13.....	99
QUADRO 35 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 14.....	100

QUADRO 36 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 15.....	100
QUADRO 37 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 16.....	101
QUADRO 38 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 17.....	102
QUADRO 39 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 18.....	103
QUADRO 40 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 19.....	104
QUADRO 41 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 20.....	104
QUADRO 42 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 21.....	104
QUADRO 43 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 22.....	105
QUADRO 44 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 23.....	105
QUADRO 45 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 24.....	106
QUADRO 46 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 25.....	107
QUADRO 47 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 26.....	108
QUADRO 48 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 27.....	108
QUADRO 49 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 28.....	109
QUADRO 50 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 29.....	109
QUADRO 51 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 30.....	110
QUADRO 52 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 31.....	110
QUADRO 53 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 32.....	111
QUADRO 54 - ESTUDO DOS RESULTADOS OBTIDOS RELATIVOS À AMOSTRA 33.....	111

Simbologia e Notações

[As] – Concentração em arsénio

a.C. – Antes de Cristo

Abs – Absorvância

Alb. – Albufeira

ARH – Administração da Região Hidrográfica do Tejo, I.P.

As – Arsénio

As (III) – arsenito

As (V) – arseniato

CA – Critério de aceitação.

C.V. – Coeficiente de variação

DL – Decreto-Lei

d.p. – Desvio padrão

Eh – Potencial de oxidação-redução

EIL – Ensaio interlaboratorial

EPA – Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos

ERSAR- Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos

F – Valor tabelado da distribuição de Fisher-Snedecor.

HNO₃ – Ácido nítrico

INSAAR- Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais

IRAR – Instituto Regulador de Águas e Resíduos

ISO – International Organization for Standardization

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

OMS – Organização Mundial de Saúde

Pt. – Ponte

PR – Pré-reduzido

R – Coeficiente de correlação

R Rel – Erro estatístico relativo

\bar{x} – Média

Unidades

mg/L – miligrama por litro

µg/L – micrograma por litro

1. Resumo

A água é um bem essencial à vida. Como tal, a sua qualidade tem que ser assegurada de modo a não colocar em risco a saúde humana. Cabe à rede de monitorização da qualidade de água, analisar e acompanhar a evolução dos valores dos diversos parâmetros de controlo, de modo a garantir a segurança no seu consumo.

O arsénio é um metalóide, embora muitas vezes seja considerado como metal devido à sua toxicidade. Encontrando-se vastamente distribuído pela natureza, é uma ameaça à saúde pública. Deste modo, é necessário que a sua determinação seja incluída na monitorização da qualidade de águas.

Este estudo teve base num projecto do laboratório da ARH-Tejo em Lisboa, o qual tinha o objectivo de validar o método de análise de arsénio por espectrofotometria de absorção atómica por geração de hidretos, de modo a contribuir para a melhoria da qualidade da rede de monitorização dos recursos hídricos.

Assim, o desenvolvimento do estudo permitiu elaborar um manual de métodos analíticos relativo à técnica em causa de modo a estabelecer um procedimento laboratorial para a análise de arsénio. Com a elaboração desse manual foram definidos diversos critérios de aceitação de modo a garantir a qualidade dos resultados obtidos.

Para a validação do método recorreu-se à comparação dos resultados com os obtidos num laboratório acreditado para o mesmo método e a ensaios interlaboratoriais.

No que se refere à qualidade da água nos pontos de amostragem estudados, os resultados obtidos permitem-nos concluir que não há motivos para preocupação, pois nunca se aproximaram do valor paramétrico ($10\mu\text{g/l}$) definido pelo Decreto-lei nº306/2007, relativo a águas para consumo humano.

2. Abstract

Water is an essential resource to life. So, its quality must be guaranteed in order not put at risk human health. It is the responsibility of the monitoring network of water quality to analyze and monitor the evolution of values of the different parameters of control, in order to ensure safety in its consumption.

Arsenic is a metalloid, though it is often considered as a metal because of its toxicity. Being widely distributed in nature, it is a threat to public health. Thus, it is necessary that its determination should be included when monitoring water quality.

This study was based on a laboratory project of the ARH-Tagus in Lisbon, which was intended to validate the analytical method of arsenic by atomic absorption spectrometry by hydride generation, in order to contribute to improving the quality of the monitoring network of water resources. Thus, the development of the study allowed to establish a manual of analytical methods concerned to the technique in question so as to establish a laboratory procedure for the analysis of arsenic. With the preparation of this manual several criteria of acceptance were defined, in order to guarantee the quality of the obtained results.

To validate the method we compared the results with those obtained in a laboratory accredited for the same method and with interlaboratory tests.

In what refers to the quality of water in the studied points of sampling, the obtained results allow us to conclude that there are no reasons for worry, since they never approached the parametric value ($10\mu\text{g/l}$) defined by the Act nº306/2007, relatively to waters for human consumption.

3. Introdução

3.1. Água

3.1.1. Um bem fundamental à vida

"A água pode existir sem os seres humanos, mas nós só conseguimos sobreviver sem água por poucos dias." (82).

"Todos os seres vivos são criados a partir da água" (37).

Estas simples frases descrevem com precisão toda a importância e o que a água significa para nós. O seu valor não pode ser subestimado, pois é a essência para toda a vida na Terra, sendo ao mesmo tempo um dos elementos mais importantes para todos os organismos.

É graças às suas propriedades muito particulares que é possível existir o meio ambiente e a vida na Terra, visto ser a única substância que existe simultaneamente nos três estados físicos, ser o único líquido inorgânico que ocorre naturalmente no planeta e possuir características químicas que a tornam o melhor solvente e meio para ocorrência de reações bioquímicas a nível celular (27). Cada célula do corpo depende de água para o seu bom funcionamento. Uma série de disfunções são causadas por insuficiência de água ou por água contaminada com poluentes.

Há milhares de anos que a humanidade está consciente da importância da água. Em Roma, há 2000 anos, era considerado um dos maiores crimes poluir a água (82).

"Enquanto a população se multiplicou, a água foi sempre a mesma, mas a sua qualidade decaiu." (42).

A vida e o sustento da humanidade dependem da água. A procura de água doce aumenta continuamente ao ritmo do crescimento populacional. No entanto, muitas pessoas vivem em áreas do mundo onde falta água potável essencial à sua sobrevivência. A sua prosperidade depende do abastecimento de água segura e barata (80). Actualmente, na nossa sociedade, tecnologicamente avançada e moderna, estão-se a destruir cada vez mais as capacidades e as qualidades da água para a vida dos seres vivos. O aumento das populações, os resíduos industriais e os químicos agrícolas estão continuamente a contaminar cada vez mais os nossos recursos hídricos. A maior parte dos consumidores já não têm a percepção da importância da água e muitos utilizam-na como se os seus recursos fossem ilimitados (82).

A água é um recurso indispensável à grande maioria das actividades económicas, nomeadamente à agricultura e à indústria, tendo uma influência decisiva na qualidade de vida das populações (45). A boa qualidade da água dos meios aquáticos, assegura o abastecimento das populações com água potável (40). Assim, a qualidade de uma água deverá ser avaliada de acordo com os fins a que se destina.

Uma água adequada para consumo humano, deverá ser uma água sem cor, turvação, cheiro, contaminantes (orgânicos e inorgânicos) e com pH, teores de cálcio e alcalinidade aceitáveis, assim como desinfectada (para eliminar a poluição microbiana). O abastecimento público de água às populações constitui um serviço essencial ao bem-estar, à saúde pública e à segurança colectiva das populações, às actividades económicas e à protecção do ambiente. Ou seja, o abastecimento de água às populações é uma actividade vital para a vida humana, e o seu fornecimento às populações em quantidade, qualidade e a um preço socialmente justo é um serviço público e deve ser sempre, em primeira linha, uma responsabilidade do Estado e das Autarquias locais (58). Como é dito na Directiva Quadro da Água, a água não é um produto comercial como outro qualquer, mas um património que deve ser protegido, defendido e tratado como tal (40).

Quando se diz que mais de dois-terços da superfície da Terra é coberta com água parece uma quantidade enorme. Mas, como se pode ver pela figura 1, aproximadamente 97,5% de toda a água existente está nos oceanos e que só perto de 2,5% pertencem a água doce. Dessa percentagem 68,9% está retida nos icebergs e glaciares e 29,9% pertence à água subterrânea sendo somente 0,3% pertencente a rios e lagos. O conjunto da água subterrânea, com a água de superfície dos lagos e rios representa a pequena parcela de água disponível para consumo humano, o que demonstra a necessidade de utilizar, de forma sustentável, as reservas de água doce ainda existentes, que têm vindo a sofrer, nos últimos 50 anos, uma drástica redução quantitativa e qualitativa (com alteração profunda das condições ecológicas dos cursos de água), devido sobretudo ao crescimento demográfico, explosão industrial e descarga directa de efluentes domésticos, industriais e agro-pecuários não sujeitos a tratamento, em rios e lagos (69). A situação tornou-se de tal forma grave que até há quem afirme que a qualidade da água tornar-se-á o principal factor limitante para o desenvolvimento sustentável em vários países já neste século (37).



Figura 1 - Distribuição da água na Terra (4).

As águas superficiais e subterrâneas são, em princípio, recursos naturais renováveis. Embora, a garantia do bom estado das águas subterrâneas requeira uma acção atempada e um planeamento estável, a longo prazo, das medidas de protecção, dado que a sua formação e renovação decorrem, naturalmente, ao longo de grandes períodos de tempo (40).

Águas de superfície são todas as águas interiores, com excepção das águas subterrâneas, das águas de transição e das águas costeiras (40). As águas superficiais continuam a ser as mais utilizadas para a produção de água destinada ao consumo humano. De facto, a maior parte da água consumida pelos portugueses provem de origens superficiais, tal como se pode ver pela figura 2 (23).

Águas subterrâneas são todas as águas que se encontram abaixo da superfície do solo na zona de saturação e em contacto directo com o solo ou com o subsolo (40) (42). As águas subterrâneas normalmente fornecem uma fonte de água mais confiável em termos de quantidade e mais estável em termos de qualidade do que as águas superficiais e, portanto, têm vantagens económicas e operacionais devido ao reduzido nível de tratamento exigido (5) (37) (42). Contudo, a actividade humana constitui um factor de alteração da qualidade das águas subterrâneas, através de fenómenos de contaminação. Nas regiões essencialmente dependentes do sector primário, as actividades agrícolas são uma grande fonte de contaminação. Este aspecto pode resultar em problemas não só ambientais, mas também para a saúde pública. De acordo com a OMS, a contaminação é considerada a introdução ou descarga de microrganismos patogénicos ou qualquer substância que pode torná-la inadequada para o consumo público (54).

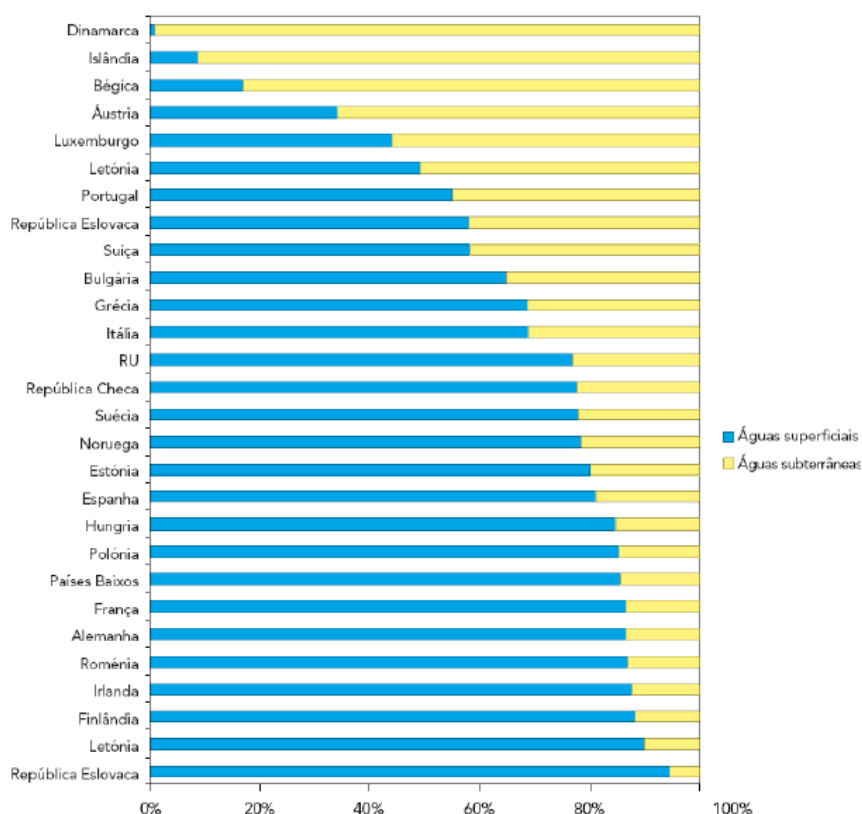


Figura 2 - Repartição média das captações superficiais e subterrâneas em relação ao total captado

Primitivamente, a maioria da população portuguesa abastecia-se em fontanários municipais ou captações próprias, maioritariamente poços. O recurso à água de fontanários não ligados à rede de distribuição pública é um hábito antigo da população. Este comportamento estava relacionado com o facto de a população não ter acesso a água canalizada. Actualmente, os motivos estão, em geral, relacionados com o preço da água e/ou descontentamento da população com as características da água da rede pública, sobretudo o sabor, ou ainda com a crença de que determinadas águas têm propriedades medicinais. A nível do abastecimento de água, a situação nacional evoluiu muito nas últimas décadas. A estratégia delineada no PEAASAR II, tem por objectivo servir cerca de 95% da população total do País, com sistemas públicos de abastecimento de água. De acordo com a informação disponível no Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais (INSAAR) o nível de atendimento em abastecimento público de água era em 2007 de 92%, como se pode ver na figura 3. Os níveis de atendimento em abastecimento de água verificados no País distribuem-se por região hidrográfica, conforme representado na figura 4 (21) (58).



Figura 3 - Evolução da população servida com serviços de abastecimento de água (21)

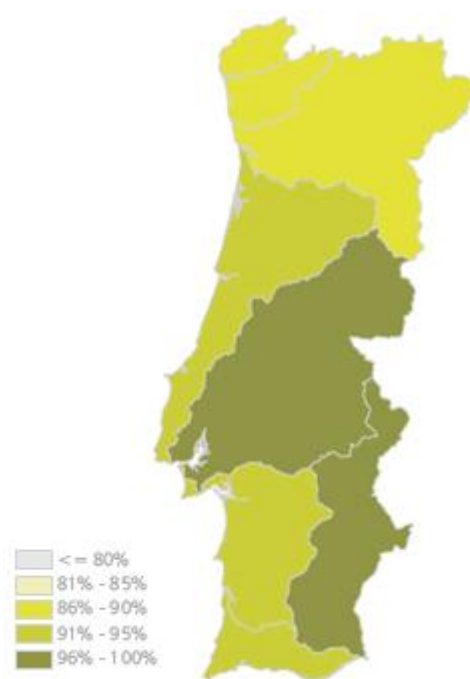


Figura 4 - Distribuição da população servida com abastecimento de água, por região hidrográfica (21)

Ainda referente à situação nacional, através da análise das figuras 5 e 6, verifica-se que nos concelhos do litoral a população está mais concentrada, sendo os concelhos do interior caracterizados por uma elevada dispersão da sua população. Verifica-se que, em geral, existe uma relação inversa entre a população dos concelhos e o número de zonas de abastecimento, ou seja, quanto maior a concentração da população abastecida, menor o número de zonas de abastecimento geridas. Sendo certo que, quanto maior o número de zonas de abastecimento por concelho, maiores serão as dificuldades de gestão e manutenção dos respectivos sistemas de abastecimento, bem como a garantia, em contínuo, de água em quantidade e qualidade adequadas, é expectável que nestes concelhos se concentrem os problemas de qualidade da água para consumo humano, bem como um controlo menos eficaz dessa mesma qualidade (23).

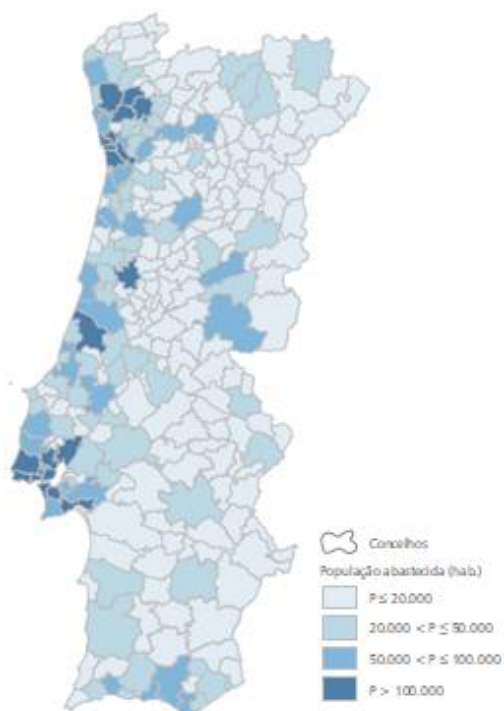


Figura 5 - População abastecida por concelho em Portugal Continental em 2008 (23)

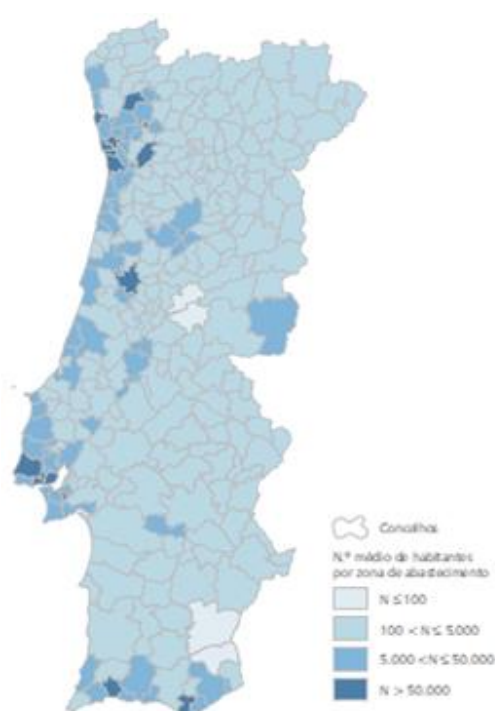


Figura 6 - Número médio de habitantes por zona de abastecimento em Portugal Continental em 2008 (23)

Nos últimos 16 anos, a percentagem de água de consumo humano controlada e considerada de boa qualidade tem vindo a crescer de uma forma contínua. Em 1993 apenas cerca de 50% da água era controlada e tinha boa qualidade, em 2008 este indicador estava muito próximo dos 97% (96,37% em 2007) (figura 7), o que revela a crescente melhoria da qualidade da água consumida pelos portugueses (22).

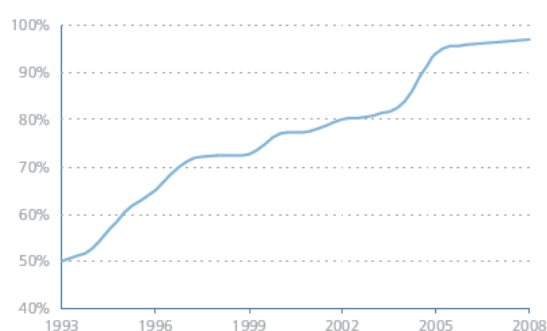


Figura 7 - Percentagem de água de consumo humano controlada e de boa qualidade (22).

Da análise destes dados, é possível concluir que o país atingiu a melhor situação de sempre em termos do controlo da qualidade da água para consumo humano, confirmando a tendência de melhoria dos últimos anos, tendo sido atingido, pela primeira vez, um valor de cumprimento da frequência regulamentar de amostragem acima dos 99% e mais de 97,6% de cumprimento dos valores paramétricos (22).

3.2. Enquadramento legal

Apesar de remontar ao início da década de 70 a percepção de que a saúde humana e a saúde dos ecossistemas estariam intimamente ligadas, foram necessários 30 anos para consubstanciar esses princípios numa lei comunitária (70).

Durante a segunda metade da década de 70 legislou-se, em termos comunitários, sobre as origens de água superficial para abastecimento (1975), para prática balnear (1976), para vida piscícola (1978), para fins aquícolas – conquícolas (1979) e para consumo humano (1980) (70).

Apesar de se ter iniciado então, também, a prática legislativa de protecção da água, através da protecção contra substâncias perigosas nas águas superficiais (1976) e nas águas subterrâneas (1980), só na década de 90 é que se alargou o âmbito da protecção ao tratamento das águas residuais urbanas (1991), aos nitratos de origem agrícola (1991), à colocação no mercado de produtos fitofarmacêuticos (1991) (70).

Só na segunda metade da década de 90 é que se sentiu a necessidade de controlo integrado de poluição (Directiva 96/61/CEE) como forma de: preservar e melhorar a qualidade do ambiente; proteger a saúde humana, e; assegurar uma utilização racional dos recursos naturais (70).

Em Portugal, são considerados dois marcos legislativos, o Decreto – Lei 74/90, de 7 de Março e o Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto (70). A autoridade competente para a qualidade de água para consumo humano, ao abrigo do Decreto-Lei n.º 277/2009, de 2 de Outubro, é a Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR) que substituiu o Instituto Regulador de Águas e Resíduos (IRAR). A ERSAR é assim a autoridade reguladora dos serviços de abastecimento público de água, de saneamento de águas residuais urbanas e de gestão de resíduos urbanos e a autoridade competente para a qualidade da água para consumo humano. Tem por objectivo assegurar uma adequada protecção dos utilizadores dos serviços de águas e resíduos, evitando possíveis abusos decorrentes dos direitos de exclusividade, por um lado, no que se refere à garantia e ao controlo da qualidade dos serviços públicos prestados e, por outro, no que respeita à supervisão e ao controlo dos preços praticados, que se revela essencial por se estar perante situações de monopólio natural ou legal. A ERSAR tem ainda por incumbência assegurar as condições de igualdade e transparência no acesso e no exercício da actividade de serviços de águas e resíduos e nas respectivas relações contratuais, bem como consolidar um efectivo direito público à informação geral sobre o sector e sobre cada uma das entidades gestoras (91).

De seguida apresenta-se alguma da legislação com mais importância relativamente à qualidade da água.

- **Directiva 98/83/CE**, de 3 de Novembro: Relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano
- **Decreto-Lei n.º 74/90**, de 7 de Março: Estabelece critérios e normas de qualidade com a finalidade de proteger, preservar e melhorar a água em função dos seus principais usos.
- **Directiva 2000/60/CE**, de 23 de Outubro: Directiva Quadro da Água, estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água
- **Directiva 2008/105/CE**, de 16 de Dezembro: Relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE do Conselho, e que altera a Directiva 2000/60/CE
- **Directiva 2009/90/CE**, de 31 de Julho: Define as especificações técnicas para a análise e monitorização químicas do estado da água.
- **Decreto-Lei n.º 236/98**, de 1 de Agosto: Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Revoga o Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de Março.
- **Decreto-Lei n.º 506/99**, de 20 de Novembro: Fixa os objectivos de qualidade para determinadas substâncias perigosas incluídas nas famílias ou grupos de substâncias da lista II do anexo XIX ao Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.
- **Decreto-Lei n.º 194/2000**, de 21 de Agosto: Transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 96/61/CE, do Conselho, de 24 de Setembro, relativa à prevenção e controlo integrados da poluição.
- **Decreto-Lei n.º 243/2001**, de 5 de Setembro: Aprova normas relativas à qualidade da água destinada ao consumo humano transpondo para o direito interno a Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano.
- **Decreto-Lei n.º 261/2003**, de 21 de Outubro: Altera o anexo ao Decreto-Lei n.º 506/99, de 20 de Novembro, que fixa os objectivos de qualidade para determinadas substâncias perigosas incluídas nas famílias ou grupos de substâncias da lista II do anexo XIX ao Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

- **Lei 58/2005**, de 29 de Dezembro, Lei da Água, que transpõe para o direito nacional a Directiva 60/2000/CE, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, também conhecida por Directiva-Quadro da Água. Este importante diploma vem criar um quadro de obrigações de protecção reforçada das massas de água e de recuperação dos custos dos serviços hídricos, tendo em vista a promoção da parcimónia do uso e a garantia da sustentabilidade das entidades gestoras, com implicações importantes sobre os serviços urbanos de abastecimento de água e saneamento de águas residuais.
- **Decreto-Lei nº 77/2006**, de 30 de Março: complementa a transposição da Directiva nº2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, em desenvolvimento do regime fixado na Lei nº58/2005, de 29 de Dezembro.
- **Decreto-Lei n.º 306/2007**, de 27 de Agosto – determina critérios para a qualidade da água para consumo humano, revendo o Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro.
- **Decreto-Lei 208/2008**, de 28 de Outubro: transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro, dando também cumprimento ao disposto no artigo 47.º e no n.º 3 do artigo 102.º da Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro (Lei da Água), no respeitante à avaliação do estado químico da água subterrânea.

Apresentando maior relevância para este estudo a Lei nº58/2005 e os Decretos - Leis nº 236/98 e 306/2007.

3.3. Arsénio

3.3.1. O elemento, propriedades físico-químicas

Crê-se que a descoberta do arsénio, enquanto elemento químico foi feita por Albertus Magnus, em 1250 a.C., através do aquecimento de um sabão com ouro-pigmento (“orpiment” - palavra inglesa que designa um mineral amarelo usado como pigmento, do latim “auripigmentum”: aurum = gold + pigmentum = pigment). O seu nome deriva da expressão grega “arsenikon” que exprime essa mesma substância amarela (84). Houve, inclusive, tentativas para extrair ouro do ouro-pigmento, induzidos em erro pela sua cor amarelo suave. Na antiguidade apenas se conheciam dois dos seus compostos: o realgar, As_2S_2 , e o ouro-pigmento, As_2S_3 , ambos usados como pigmentos, sendo a sua natureza tóxica desconhecida na altura (87).

De símbolo químico As e n.º atómico 33, o arsénio pertencente ao grupo 15 da tabela periódica, juntamente com o azoto, fósforo, antimónio e o bismuto (2) (31). É um metalóide, muito quebradiço, cristalino, que sob aquecimento se oxida rapidamente para óxido arsenioso (34) (77). É considerado um metalóide, porque apresenta propriedades de metais e não-metais, sendo frequentemente considerado um metal devido aos seus efeitos tóxicos (16). Uma das suas principais características é a alotropia – na natureza, o arsénio apresenta-se em três formas alotrópicas diferentes: arsénio cinzento, arsénio amarelo e arsénio negro. O arsénio cinza metálico (forma α) é a forma mais estável nas condições normais; é um bom condutor de calor, porém um péssimo condutor eléctrico. O arsénio amarelo (forma γ) é obtido quando o vapor de arsénio é arrefecido rapidamente. É extremamente volátil e mais reactivo que o arsénio metálico e apresenta fosforescência à temperatura ambiente. Também se denomina arsénio amarelo o mineral trissulfeto de arsénio. Uma terceira forma alotrópica, o arsénio negro (forma β), de estrutura hexagonal, tem propriedades intermediárias entre as formas alotrópicas descritas, e obtém-se da decomposição térmica da arsina ou arrefecimento lento do vapor de arsénio. Todas as formas alotrópicas, excepto a cinza, não apresentam brilho metálico e apresentam uma condutibilidade eléctrica muito baixa, comportando-se como metal ou não-metal em função, basicamente, do seu estado de agregação (71).

O arsénio é um elemento tóxico mesmo a baixas concentrações, amplamente distribuído pela natureza, diz-se até que é um elemento omnipresente, ocorrendo na atmosfera, solos e rochas, águas naturais e organismos (76), sendo o 20º elemento mais abundante na crosta terrestre (2) (48). Raramente ocorre no estado livre, encontrando-se normalmente em

combinação com oxigénio, enxofre e ferro (38) (46). É caracterizado como um material perigoso e cancerígeno (43), um grama de arsénio inorgânico não tem cheiro nem gosto e pode matar rapidamente até 10 pessoas (90). É de tal forma considerado uma ameaça à saúde pública e ao meio ambiente, que a Agência para Substâncias Tóxicas e Registo de Doenças (ATSDR) e a Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) têm o arsénio catalogado como o primeiro de 275 substâncias, em ordem de prioridade (10).

Quadro 1 - Principais propriedades física e químicas do arsénio (adaptado de (31) e (101)).

Número atómico	33
Massa Atómica	74,9216
Ponto fusão (°C)	817
Ponto ebulição (°C)	613
Densidade (a 14°C) (g/cm ³)	5,727
Isótopo mais estável	⁷⁵ As
Configuração electrónica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³

3.3.2. Especificação do elemento

Especificação é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento numa matriz, sendo que estas espécies, juntas, constituem a concentração total do elemento na amostra. Antigamente, a determinação da concentração total de um dado elemento parecia ser suficiente para todas as considerações clínicas e ambientais. Hoje já não é assim. Embora o conhecimento da concentração total de um elemento ainda seja muito útil, é essencial, em muitos métodos analíticos, a determinação das espécies químicas nas quais o elemento está distribuído, possibilitando a obtenção de informações que permitirão melhor avaliação quanto à sua toxicidade (9) (24) (73).

No caso de ingestão de água contaminada com arsénio, a especificação é muito importante para conhecer as formas químicas que poderão vir a estar envolvidas nos processos metabólicos, além de ajudar no conhecimento dos potenciais efeitos tóxicos para a saúde dos consumidores (73).

A toxicidade do arsénio depende, principalmente, da forma química e do estado de oxidação (19). Na natureza o arsénio pode ocorrer em quatro estados de oxidação: arseniato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e o metal (0), dependendo das condições de oxidação-redução e do pH do meio (2) (31) (46) (74). A espécie de As mais tóxica é a espécie mais reduzida (arsina, AsH_3) e a toxicidade é menor com o aumento do estado de oxidação, assim a ordem de toxicidade é a seguinte: arsina (AsH_3) > arsenito (As (III)) > arseniato (As (V)) (9) (19) (24) (73). Por sua vez, o arsénio trivalente (arsenito) é cerca de 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arseniato) (9) (25) (33).

O potencial redox (Eh) e o pH são os factores mais importantes que controlam a especificação do arsénio. Várias formas de arsénio ocorrem em águas naturais, sendo as duas formas inorgânicas mais comuns o arsénio trivalente (arsenito, As (III)) e o arsénio pentavalente (arseniato, As (V)) (37) (48). Em águas oxigenadas, as espécies de As (V) são dominantes, ao passo que em condições ligeiramente redutoras e baixos valores de pH, o As (III) torna-se dominante, principalmente na forma H_3AsO_3 . Como se pode observar pela figura 8, sob condições oxidantes e a pH menor que 6,9, a forma H_2AsO_4^- é dominante, enquanto que a pH mais elevado a espécie HAsO_4^{2-} predomina. Porém, sob condições redutoras e a pH inferior a 9,2, a forma que prevalece é H_3AsO_3 . Deste modo, o arsenito é mais móvel que o arseniato, uma vez que se encontra na sua forma neutra na maior parte dos ambientes naturais (pH <9), sendo muito menos adsorvido que a forma pentavalente. Uma vez que as águas de consumo

se encontram, normalmente, entre pH 6 e 9, o arsênio trivalente é sobretudo encontrado na forma não ionizada de H_3AsO_3 . Por outro lado, dentro do mesmo intervalo de pH, o arsênio pentavalente está principalmente presente sob a forma de H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} , sendo mais facilmente removido da água, comparativamente ao arsenito, por processos de permuta iônica. As formas H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} apenas estão presentes em condições extremamente ácidas ou básicas, respectivamente.

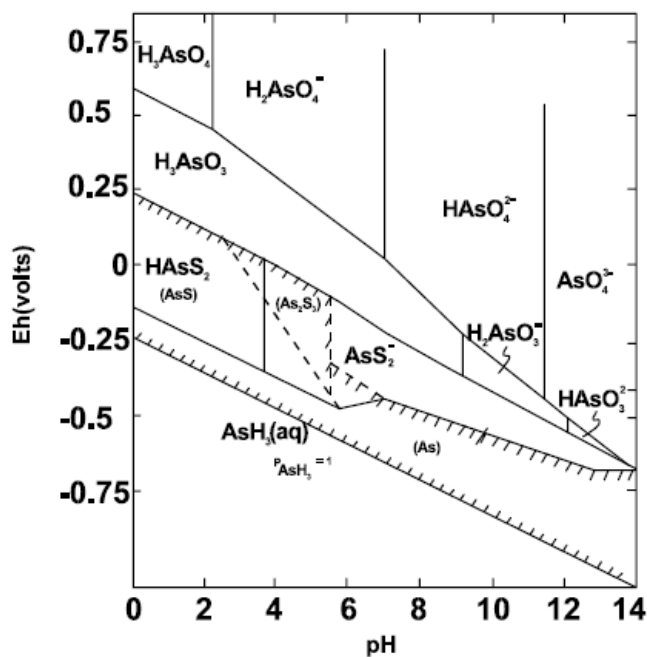


Figura 8 - Diagrama Eh - pH das espécies de arsênio numa solução aquosa com As a 25 °C e uma atmosfera (31).

Através da figura 9 pode-se ver, também, que a distribuição das várias espécies de As (V) é altamente dependente do pH, ao contrário do As (III).

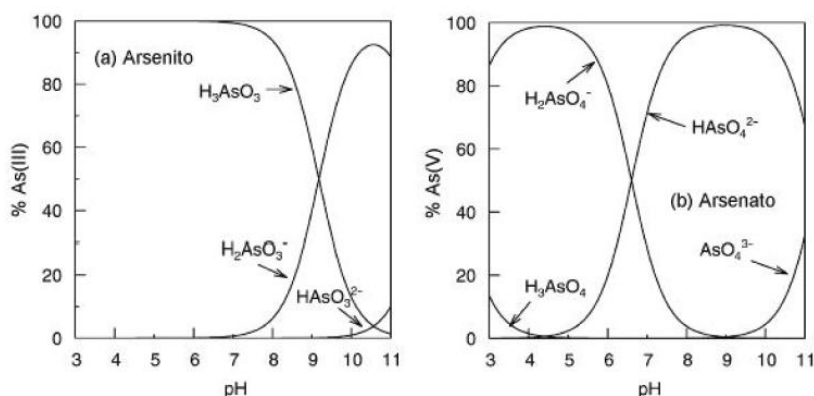


Figura 9 - Especiação do arsenito (a) e do arsenato (b) em função do pH (força iônica do meio de cerca de 0,1 mol/l) (56)

3.3.3. O arsénio no ambiente

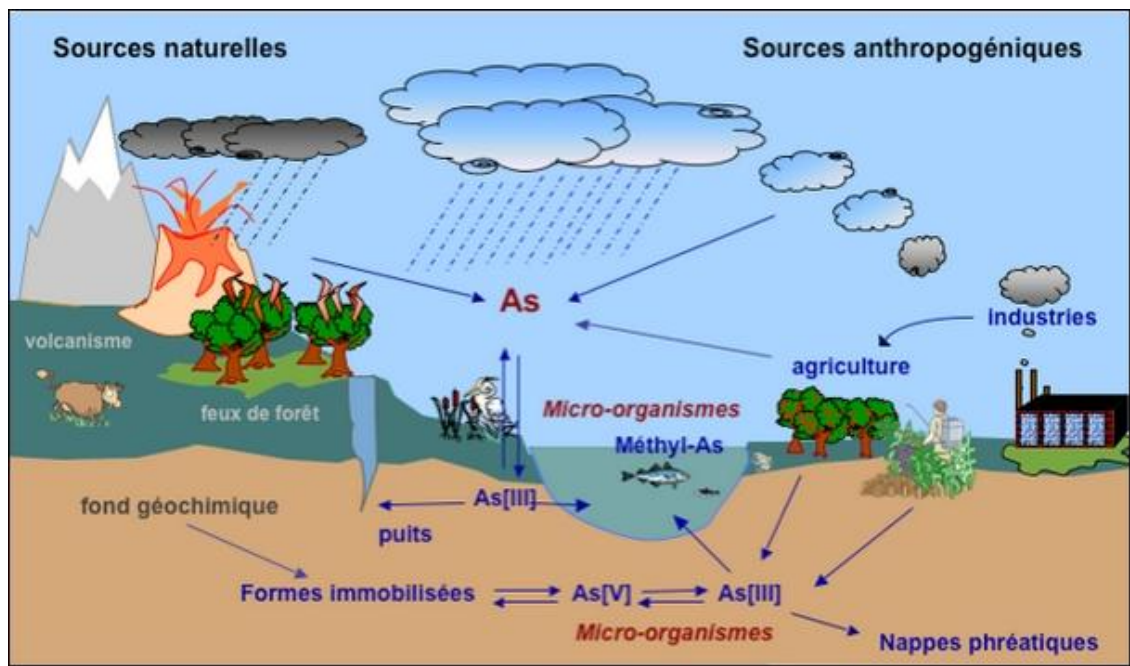


Figura 10 - Ciclo do arsénio (94).

Como podemos observar na figura 10, o arsénio existente no meio ambiente pode provir de fontes naturais e de fontes antropogénicas. As fontes antropogénicas mais significativas são a indústria, a agricultura e as actividades mineiras, enquanto que nas fontes naturais se incluem os minerais dos solos, sedimentos, rochas, actividade vulcânica e geotérmica. Estima-se que as emissões antropogénicas de arsénio para a atmosfera excedem as fontes naturais. O arsénio é um subproduto da indústria de metalurgia de metais como cobre, chumbo, zinco, ouro, cobalto (3).

Fontes naturais

Muito antes de as actividades humanas apresentarem qualquer efeito sobre o equilíbrio da natureza, o arsénio já se encontrava vastamente distribuído em toda a crosta terrestre, no solo, sedimentos, água, ar e organismos vivos (48).

O arsénio pode resultar naturalmente da meteorização de rochas ricas em arsénio, minerais e também devido à actividade vulcânica (3). Estas fontes de arsénio podem, em condições excepcionais de alteração do meio, causar libertação de quantidades consideráveis de arsénio para a água. A maior fonte natural de arsénio é a meteorização de rochas que contenham este elemento já que se encontra na constituição de cerca de 245 minerais, onde 60% são arseniats, 20% são sulfatos e sulfo-sais e os 20% restantes incluem arsenitos, óxidos, silicatos e arsénio elementar, mas somente algumas dessas formas são encontradas em quantidades significativas (19) (24). A actividade vulcânica e os incêndios florestais são também considerados como uma significativa fonte natural de arsénio na atmosfera (2), pois o arsénio originado em processos de combustão está habitualmente ligado a partículas de muito pequena dimensão, podendo permanecer no ar por bastante tempo e viajar longas distâncias ou ser arrastados do ar pela chuva (73).

As maiores concentrações de As na natureza estão presentes nos solos, rochas e sedimentos principalmente nos sedimentos finos, especialmente as argilas cinza (37). É usualmente encontrado em minérios de ouro, prata, cobalto, níquel, chumbo, cobre, manganês e antimónio. Os minerais que apresentam maiores percentagens de arsénio na sua composição são a arsenopirite (FeAsS), o realgar (AsS) e o ouro-pigmento (As_2S_3) (1) (73).

O arsénio é um elemento naturalmente presente na composição das rochas encontrando-se nos solos em concentrações de 0,5 a 35 mg kg^{-1} , consoante o tipo de solo em questão (24). Nestes, as formas móveis de arsénio mais comuns são as espécies aniónicas, arsenito (AsO_2^-) e arseniato (AsO_4^{3-}). Quanto às formas minerais contendo este elemento, a arsenopirite (FeAsS) é considerada como a mais representativa, embora 60% dos minerais de arsénio existentes no solo correspondam a arseniats. Nos solos arenosos são encontradas as menores concentrações de arsénio, com tendência a aumentarem em solos limosos e destes para os argilosos. Além da concentração total de arsénio no solo é importante considerar vários parâmetros para definir a fracção móvel e disponível do elemento, visto que será esta a potencial causa de riscos ambientais e/ou de saúde pública (24). Os principais factores que influenciam a concentração de elementos de arsénio no solo são a rocha matriz e as actividades humanas. Factores como o clima, componentes orgânicas e inorgânicas do solo e o

estado de oxidação-redução também são responsáveis pelo nível de arsénio nos solos (48). O arsénio é considerado um elemento vestigial, ou seja, está presente em pequenas quantidades nos solos, plantas ou animais e vários estudos confirmam tratar-se de um nutriente essencial para alguns seres vivos. A irrigação contínua dos campos com águas ricas em arsénio pode também contribuir significativamente para o aumento da concentração de arsénio no solo (48).

Geralmente a concentração de arsénio em águas naturais é baixa e o limite máximo aceitável, relativamente a águas para consumo é de 10 µg/l, valor recomendado pela OMS em 1993 (83).

A presença de arsénio na água natural está relacionada com o processo de lixiviação das rochas e sedimentos (12) (31) (38) (73). Normalmente também está relacionada com o ambiente geoquímico como depósitos aluviais, depósitos vulcânicos, contribuições de energia geotérmica, os resíduos de minerações e aterros sanitários (38) (73).

Os níveis naturais de arsénio na água da chuva são geralmente menores que 1µg/L, embora as fundições de metais e centrais com combustão de carvão possam lançar compostos de arsénio no ambiente de forma a contaminar a água da chuva (73).

A partir do quadro 2 pode-se ver os teores médios da água da chuva em diferentes zonas.

Quadro 2 - Teores médios de arsénio na água da chuva (73).

Localidade	Arsénio (µg/L)
Mar do Norte	<0,6 a 45
Costa Atlântico(USA)	0,1
Washington(USA)-área rural	1,1
mar Ártico	0,07
mar Ártico (próximo a fundição de cobre)	12,3

No quadro seguinte pode-se observar concentrações de arsénio em estuários

Quadro 3 - Níveis de arsénio em águas de estuário (73).

Localidade	Arsénio(µg/L)
Tamar(Reino Unido)	2,7-8,8
Rhone (França)	1,3-3,8
Gironde (França)	0,7-2,5
Loire (França)	1,5-3,0
Schelde (Bélgica)	1,8-4,9
Huang He (China)	2,8-4,9

Águas de rios e lagos (Quadro 4) geralmente apresentam teores de arsênio menores que 10µg/L, se não ocorrerem contaminações antropogénicas.

Quadro 4 - Teores de arsênio em águas de rio e lagos (73).

Rio/Localidade	Fonte de arsênio	Arsênio µg/L
Rio Brazos, Texas, USA	Arsenito	0,05
Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil	Mineração	<2
Lago Moira, Ontario, Canadá	Mineração	4-94
Rio Yangtze, China	Água filtrada	3,1
Lago Xolotlan, Nicarágua	Vulcânica	10,2-30,1
Nakhon Si, Tailândia	Mineração	4,8-583

Embora este elemento possa ser encontrado na água de superfície, a sua presença é mais abundante nas águas subterrâneas. O arsênio pode ser libertado para a água subterrânea a partir da alteração da crosta terrestre e dos solos, assim como pode ser proveniente de descargas industriais e das águas de escoamento de zonas agrícolas e urbanas (27). A ocorrência natural de arsênio em águas subterrâneas está relacionada directamente com os complexos de arsênio presentes no solo. Visto que o arsênio presente nos solos é altamente móvel, uma vez liberto, resulta na possível contaminação de águas subterrâneas (72).

Quadro 5- Teores de arsénio em águas subterrâneas de diferentes países (adaptado de (25)).

Localização	Período de amostragem	Fonte	Concentração (µg/l)
Hungria	s.d.	Águas subterrâneas profundas	68 (1- 174)
Sudoeste da Finlândia	1993 - 1994	Águas de poços; origem natural	17 - 980
Nova Jersey, USA	1977 - 1979	Águas de poços	1 (mediana) 1160 (máximo)
USA (Zona Ocidental)	s.d.	Ambientes geoquímicos	48000 (máximo)
USA (Sudoeste)	1970 - s.d.	Aquíferos aluviais	16 - 62
Sul do Iowa e Oeste do Missouri, USA	s.d.	Origem natural	34 – 490
Noroeste de Ohio, USA	s.d.	Origem natural	<1 – 100
Região Laguna e Norte do México	s.d.	Águas de poços	8 -624
Córdoba, Argentina			>100
Chile			470 – 770
Kuitun - Usum, Xinjisng, China	1983	Águas de poços	0,05 – 850
Shanxi, China	1988	Águas de poços	0,03 – 3700
Calcutá, Índia	1990 - 1997	Perto das instalações de produção de arsénio	<50 – 23080
Bangladesh	1996 - 1997	Águas de poços	<10 - >1000
Província de Nakhon Si Thammarat, Tailândia	1994	Águas subterrâneas de aluviais. Actividade mineira.	503,5 (1,25 - 5114)
	1994	Águas subterrâneas profundas e actividade mineira	95,2 (1,25 - 1032)
Fukuoka, Japão	1994	Origem natural	0,001 - 0,293
Hanói, Vietname	1999 - 2000	Elementos ricos em arsénio	159 (1 - 3050)

A água nunca está completamente livre de arsénio, há sempre vestígios presentes, mesmo que eles não sejam mensuráveis (39).

Como já foi referido anteriormente, a concentração de arsénio em águas superficiais e subterrâneas é <10µg/l, mas pode exceder 1 000 µg/l em áreas com explorações mineiras, sob influência geotérmica ou onde os níveis de arsénio no solo sejam elevados (15).

Baixas concentrações de arsénio totais na atmosfera de áreas remotas e rurais variam de 0,02 a 4 ng/m³ (31). O arsénio está predominantemente adsorvido na matéria particulada contida

no ar, estando presente principalmente na forma de arsenito e arsenato, apresentando concentrações habitualmente baixas (19) (84).

O As pode-se acumular nos tecidos de animais e vegetais, sendo a quantidade acumulada dependente da quantidade à qual o organismo é exposto, formas do elemento, tempo de exposição, entre outras. Os seres humanos podem estar expostos a uma série de diferentes formas de arsénio orgânico e inorgânico provenientes dos alimentos, água e meio ambiente em geral. Cada forma de arsénio tem diferentes propriedades físico-químicas e biodisponibilidade, o que dificulta o estudo da cinética e metabolismo dos compostos de arsénio em animais e humanos (19). Os compostos inorgânicos de arsénio encontram-se principalmente na carne animal e de aves, nos lacticínios e nos cereais, enquanto os compostos orgânicos surgem nos frutos, vegetais, peixes marinhos e crustáceos (27).

A probabilidade de um animal sofrer de envenenamento por consumir plantas que absorveram arsénio do solo é muito pequena, uma vez que as plantas sofrem danos antes de atingirem concentrações tóxicas para animais (37).

Os aditivos alimentares das rações animais sofrem pouca ou nenhuma transformação no organismo antes de serem excretados, podendo as concentrações de arsénio nos resíduos dos animais variar de 4 a 40 mg/kg. O uso destes resíduos em campos de cultivo como fertilizantes pode levar ao aumento dos níveis de arsénio no solo (2).

O arsénio é um dos constituintes dos fosfolípidos de algas e fungos, contudo, não se trata de um elemento essencial no crescimento e desenvolvimento das plantas. Se a concentração de arsénio disponível no solo for elevada a maioria das espécies é afectada pela sua toxicidade ao nível do metabolismo vegetal pois o elemento actua negativamente sobre o normal crescimento e desenvolvimento das plantas. Os sintomas mais comuns associados à toxicidade do arsénio são: menor taxa de germinação, redução no crescimento, quer das raízes, quer da parte aérea com diminuição da altura das plantas, menor produção de frutos e grãos e, por outro lado, murchidão das folhas e descoloração das raízes. O arsénio tende a concentrar-se maioritariamente nas raízes das plantas e nas folhas mais velhas, encontrando-se em menores concentrações nas folhas mais novas e caules e em concentrações ainda mais baixas nas sementes e frutos (24).

Resumindo, brevemente, podemos dizer que, os derivados de arsénio tendem a ser adsorvidos pelo solo, provenientes da deposição do material particulado presente na atmosfera ou de formas transportadas pela água. No sentido inverso, a erosão provocada pelo vento e pela

chuva pode levar o arsénio presente no solo para a atmosfera e para os rios e lençóis freáticos. Entretanto, as distâncias percorridas pelo arsénio libertado pela acção da água tendem a ser pequenas, porque ele é novamente readsorvido pelo solo. A passagem do solo para o ar também pode ocorrer pela acção de microrganismos, que reduzem pequenas quantidades de arsénio às suas formas voláteis. Desta forma, o material particulado carregado pelo vento é a principal forma de transporte do arsénio lançado à atmosfera, tanto pela actividade humana como por causas naturais. O arsénio retorna posteriormente para a terra e para as superfícies aquáticas, por deposição seca ou por precipitações como chuva e neve (73).

Fontes antropogénicas

As fontes antropogénicas são as maiores causadoras de contaminação dos ecossistemas. Neste grupo encontram-se a actividade agrícola, a actividade industrial, incluindo a mineira e os combustíveis fósseis (24). Os níveis de arsénio no meio ambiente dependem da intensidade da actividade humana, da distância às fontes de poluição e da dispersão e direcção do arsénio que é libertado (2).

A actividade humana provoca alterações nos níveis de arsénio em águas doces de superfície e subterrâneas, e também na água do mar, não só pela deposição de resíduos no solo e emissão de gases para a atmosfera como também pela descarga directa de águas residuais em massas de água (73).

Os compostos de arsénio ainda são muito usados na agricultura como pesticidas, sobretudo no cultivo e tratamento de algodão, como aditivos alimentares nas rações de animais, como fertilizantes e como adubos químicos (2) (15). O uso de herbicidas, fungicidas, insecticidas, agentes de descasca de árvores e esterilizantes do solo e a queima de vegetação e madeira tratada com conservantes, levam à contaminação do solo, de grandes áreas de cultivo e das massas de água adjacentes (2) (33). Estudos efectuados sugerem que a rega com água contaminada com arsénio de áreas de cultivo, leva à respectiva absorção parcial daquele pelo solo e à consequente contaminação das plantas (37).

A actividade mineira, o fabrico de vidro, a água de arrefecimento das centrais térmicas, a fundição de metais, a queima de combustíveis fósseis, incêndios florestais e actividade vulcânica, são as principais origens relacionadas com processos industriais que contribuem para a contaminação por arsénio do ar, água e terra (3) (31) (73).

A indústria mineira está na origem de inúmeros impactos ambientais durante a exploração e após a desactivação das minas, mesmo quando estas se encontram inactivas há vários séculos. Segundo Costagliola, existem concentrações relativamente elevadas de arsénio em áreas mineiras cuja exploração ocorreu na Idade Média (24).

Visto que a concentração de arsénio é maior nas partículas de menores dimensões, torna-se mais fácil a dispersão desta poluição pelos ventos por uma área maior (67) (73). Qualquer que seja a forma específica de poluição, como há uma troca de arsénio entre ar, água e solo, as contaminações podem atingir o ambiente como um todo (73).

Segundo a recomendação nº 4/2005 do IRAR, o As pode ainda ser introduzido na água através de reagentes utilizados no tratamento da água (Quadro 6). Vários reagentes vulgarmente

utilizados como o sulfato de alumínio, polímeros, hidróxido de sódio, permanganato de potássio, ácido sulfúrico, cloreto férrico e ácido fluorsilícico, podem conter o arsénio como impureza e por essa via contaminar a água tratada (68).

A presença de As no ambiente, nomeadamente na água, está por vezes associada à descarga de águas residuais do tratamento de minérios de cobre, de combustão de carvão e respectivos resíduos, de utilização de adubos fosfatados e detergentes, da rejeição de resíduos e efluentes das indústrias de curtumes e da madeira, de pinturas, flores artificiais, papéis pintados, coloração de vidros e cerâmica (68).

Quadro 6 - Valores indicativos de arsénio que eventualmente podem ser introduzidos na água através de reagentes usados no tratamento da água (68).

Reagente	Dosagem (mg/l)	Máxima contribuição em arsénio (µg/l na água tratada)
Hidróxido de sódio	8,0 - 12,5	0,0156 – 0,024
Ácido sulfúrico	20	0,0002
Sulfato de alumínio	10 - 80	0,00385 – 0,0308
Permanganato de potássio	0,30 - 0,35	0,0014 – 0,00168
Cloreto férrico	7	0,037
Polímero	2,0 - 4,0	0,001 – 0,004
Cloro	1,2 - 2,8	0,000
Hipoclorito de sódio	1,2	0,00096
Meta fosfato	1,5 - 1,7	0,0030 – 0,0034
Ácido fluorsilícico (H ₂ SiF ₆)	1,0	0,245

Quando as concentrações de arsénio são anormalmente elevadas, a fonte é normalmente industrial (12). Elevadas concentrações de arsénio livre no ambiente são claramente decorrentes de actividades humanas, como a mineração (90).

Usos

O arsénio tem tido múltiplas utilizações ao longo do tempo. Aproximadamente 70% da produção mundial de arsénio é usada no tratamento de madeira, como conservante, 22% é utilizada na agricultura e o restante de As é utilizado em várias actividades industriais (73) (77). Os compostos de arsénio foram venenos comuns usados por assassinos e suicidas desde os tempos dos antigos romanos até à Idade Média. Em tempos mais modernos, foram também utilizados com o mesmo fim, estando a sua popularidade muito mais relacionada com a sua disponibilidade, o baixo custo e o facto de ser inodoro e sem gosto, do que à sua eficácia tóxica, pois a morte pelo arsénio é muito lenta e dolorosa. A popularidade do arsénio como agente homicida, só começou a declinar na segunda metade do século XIX, devido à disponibilidade de um teste químico sensível e prático para a detecção de arsénio, desenvolvido por Marsh em 1836, facilitando o diagnóstico da intoxicação e o rastreio e eventual condenação de alguns envenenadores na época. Variações desse teste ainda são utilizadas hoje em dia, na avaliação qualitativa da presença ou não de arsénio em amostras biológicas. Hipócrates, Aristóteles e Plínio, já reconheciam os efeitos medicinais do arsénio. Hipócrates utilizava realgar (As_2S_2) e o ouro-pigmento (As_2S_3), como cáusticos (73) e escarificantes no tratamento de úlceras (73) (84).

O “Salvarsan” foi um antisifílico comum, à base de arsénio. Nos séculos 18, 19 e 20 foi utilizado no tratamento de sífilis e tripanossomíase, sendo posteriormente substituído pelos antibióticos. Foi ainda o primeiro agente de quimioterapia sintético (87). Os compostos inorgânicos do arsénio foram muito utilizados até metade do século XX para o tratamento de leucemia, psoríase e asma crónica. No Oriente era usado misturado com cal hidratada para fazer o cabelo cair em vez de lâminas para barbear, um procedimento aparentemente perigoso (87). Arsénio inorgânico foi usado para tratar sintomas de doenças de pele como eczema e psoríase, malária, doenças reumáticas, asma, anemia, leucemia e Linfoma de Hodgkin (2). Na década de 1970, na medicina ocidental, o seu uso foi praticamente abolido (71). Nos últimos anos renasceu o interesse pela utilização de solução de arsenito de sódio a 1% (solução de Fowlers) no tratamento de leucemia promielocítica aguda (10) (73) e é também utilizado sobretudo no tratamento e detecção de diversas formas de cancro. Embora já tenha, há muito tempo, deixado de ser recomendado e utilizado, alguns compostos arsénicos fazem parte de preparações homeopáticas (84).

Na agricultura, os compostos inorgânicos do arsénio foram usados desde a segunda metade do século XIX até meados do século XX, sendo a utilização de arsénio mais comum como

pesticida, para eliminar lagartas e térmitas, como herbicida no combate às ervas daninhas, e como um fungicida (3) (10) (91).

A sua utilização caiu em desuso devido à sua alta toxicidade, tanto durante o processo de fabricação quanto na aplicação na agricultura, por problemas de envenenamento acidental, além do aparecimento de outros agro-tóxicos orgânicos muito eficientes no combate às pragas (73). Embora o seu uso nestas aplicações tenha diminuído, a contaminação por arsénio ainda constitui um problema ambiental em várias regiões do planeta (3).

Na agro-pecuária e avicultura tem utilizações como aditivos alimentares, já que a sua presença, em pequenas concentrações, favorece o processo de crescimento, agentes de prevenção de doenças, antiparasitas e algicidas, sendo também usado com este fim na indústria naval (3).

Na indústria tem vários tipos de utilização. Relativamente ao sector da electrónica é utilizado como semicondutor, no do vidro é utilizado como descolorante, clarificador e como dispersante de bolhas de ar na produção de garrafas de vidro e outras vidrarias, no do curtume a sua utilização é como conservante de peles e no sector têxtil (10) (77) (73). Tem ainda uso na pintura uma vez que o amarelo-real das tintas a óleo também apresenta derivados de arsénio na sua composição (100).

3.3.4. Arsénio e a saúde humana

Ao longo da História da Humanidade sempre existiram relatos sobre a utilização de arsénio com diversos fins. Há registos de Hipócrates em 370 a.C. sobre as dores abdominais sentidas por um trabalhador de uma mina, possivelmente provocadas por arsénio e mercúrio. Ainda no século IV a.C. Aristóteles fazia referências a um composto de arsénio, bem como Plínio no século I d.C., sendo o arsénio já então descrito como um veneno. Era a substância mais utilizada como veneno, do Império Romano ao Renascimento, devido a ser incolor, inodoro e não apresentar sabor (24).

Durante a primeira guerra mundial, compostos de arsénio foram usados como agentes químicos em operações militares, devido à sua capacidade de causar irritação respiratória e lesões na pele. Um dos casos mais antigos documentados de envenenamento por arsénio na história foi a morte de Britannicus, causada por Agripina, mãe de Nero, para que este assumisse o poder em Roma, em 55 d.C.. Famosa também foi Toffana ou Teofania de Adamo, que no século XVII, comercializava arsénio na forma de cosméticos (Acqua Toffana) para uso homicida, acompanhado de instruções de uso por escrito. A lenda diz que as pessoas usavam os seus cosméticos para envenenar seus cônjuges indesejados, parentes e outros inimigos (73). Mais recentemente, a causa da morte de Napoleão Bonaparte tornou-se assunto de polémica que ainda persiste, principalmente entre autores franceses e ingleses. Alguns autores afirmam que Napoleão foi intoxicado cronicamente, em função de elevadas concentrações do metalóide encontradas nos seus cabelos, em análises realizadas em 1960 e confirmadas posteriormente por métodos mais sensíveis e exactos. Outros autores, no entanto, contradizem essa versão, por um lado, levantando a possibilidade de Napoleão ter usado cronicamente medicamentos à base de arsénio e antimónio (elemento também encontrado nos seus cabelos) para tratar a sua dor de estômago crónica, e por outro, pela constatação da presença de um cancro no seu estômago durante a autópsia realizada em 1821, esta sim a sua possível real causa de morte (73).

Os seres humanos estão expostos a diferentes formas de arsénio na atmosfera, alimentos e água. Uma distinção importante precisa ser feita entre arsénio inorgânico e orgânico, arsénio inorgânico é a forma cancerígena, apesar de arsénio orgânico também ter efeitos adversos na saúde. O inorgânico é a única forma que ocorre na água e, consequentemente, o objectivo deste estudo (30) (81) (84).

Dada a sua natureza onipresente no ambiente, a exposição humana ao arsénio é inevitável, podendo acontecer pelos três sentidos principais, pela inalação de ar, pela ingestão de comida e água e por absorção cutânea (15) (53).

O arsénio é um veneno, tanto em doses altas como em doses baixas. Em doses altas, a morte é imediata, enquanto que em doses baixas o arsénio causa cancro e outras doenças a longo prazo (90).

O arsénio assimilado em quantidades não excessivas é eliminado com a urina, enquanto que em quantidades excessivas se pode fixar em órgãos, de onde pode ser eliminado com o tempo. Quando se encontra presente no sangue significa que foi assimilado recentemente, a maior parte do qual é comumente eliminada pela urina. Por sua vez, quando está presente no cabelo e unhas significa que já foi fixado no organismo há mais tempo (74).

Alguns dos sintomas mais comuns são conjuntivites, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema vascular e nervoso, gangrena, edemas, problemas no metabolismo, tumores cutâneos, úlceras, gastrites, diarreias, arritmias cardíacas, dores de cabeça, confusão mental, anemias, perda de apetite, náuseas, vômitos, garganta seca, dores, formigueiro das mãos e dos pés, icterícia e eritema, secura e queda de cabelo, unhas soltas e frágeis, eczema, descamação da pele e escurecimento das palmas das mãos e solas dos pés (32) (37) (38) (49) (80).



Figura 11 - Manchas na pele causadas pela contaminação com arsénio (adaptado de (7) e (44))

Vários estudos demonstraram que um período prolongado de exposição ao arsénio em águas de consumo está, eventualmente, relacionado com risco de cancro de pele, pulmões, bexiga, rins, fígado e próstata, assim como com outras alterações da pele e unhas tais como hiperqueratose, hiperpigmentação, dermatite esfoliativa e linhas transversais brancas nas unhas, denominadas “Aldrich-Mees” (figura 12) (12) (19) (33) (72). A ingestão de grandes doses deste composto conduz também a sintomas gastrointestinais, a perturbações cardiovasculares e das funções do sistema nervoso e, eventualmente, pode mesmo levar à

morte. Nos sobreviventes, pode-se verificar depressão da medula óssea, hemólise, melanose, hepatomegalia, polineuropatia e até mesmo encefalopatia (31) (84). Os tecidos onde se verifica um maior tempo de retenção do arsénio inorgânico são: pele, cabelo, unhas, epitélio escamoso da via gastrointestinal superior (boca, língua, esófago e parede do estômago), epidídimo, tiróide, esqueleto, e cristalino dos olhos (27).



Figura 12 – “Aldrich – Mees”, manchas nas unhas provocadas pela intoxicação por arsénio (97).

A ingestão crónica de arsénio, quer através de bebidas alcoólicas quer através de água de consumo, tem sido ainda associada ao desenvolvimento de doenças vasculares periféricas e a oclusões cérebro-vasculares e coronárias, tendo-se verificado uma tendência para um aumento da mortalidade por este tipo de doenças com o aumento da concentração de arsénio na água dos poços (27).

Estudos efectuados sobre acidentes profissionais mostraram existir uma relação entre o cancro dos pulmões e o arsénio inorgânico ingerido por inalação (cinco estudos aprofundados sobre indivíduos profissionalmente expostos sugerem que o risco de ocorrer cancro do pulmão após inalação de compostos de arsénio inorgânico é, pelo menos, linear com a exposição) (27).

O sistema hematopoiético é, também, afectado por exposições ao arsénio, seja por períodos curtos ou longos, conduzindo a anemias (48), os compostos de arsénio inorgânico são facilmente absorvidos pela corrente sanguínea e transportados para o fígado (18). Tal como este, os rins têm tendência a acumular arsénio inorgânico em exposições crónicas (48). Os rins são a via mais importante de excreção de arsénio, assim como um local fundamental na conversão de arsénio pentavalente em humanos, os rins parecem ser menos sensíveis ao arsénio do que outros órgãos (48). Os danos nos rins, causados por arsénio, incluem hematórias, oligúria, choque e desidratação, podendo, inclusive, levar à falha renal, necrose cortical e cancro (48).

Os efeitos do arsénio no sistema imunitário ainda não são completamente compreendidos. A ingestão orgânica de arsénio pode causar anomalias no desenvolvimento e reprodução humana. Uma equipa do Massachusetts Institute of Technology (MIT), descobriu que os filhos de mães que ingeriram água contaminada com arsénio durante a gravidez, apresentam alterações na expressão de alguns genes que podem originar mais tarde cancro e outras doenças. Além disso, altas concentrações de arsénio na água potável também resultam num aumento de nascimentos de fetos mortos e abortos espontâneos (12) (48) (85) (86).

Em Taiwan, uma mulher morreu de repente com sinais de hemorragia em seus ouvidos, nariz, boca e olhos. Depois de uma autópsia preliminar, foi diagnosticado como “causa mortis” envenenamento por arsénio (101).

Considerando estes estudos, a Organização Mundial de Saúde (OMS) declarou o As inorgânico como cancerígeno (27) (31) (48) (84), podendo dizer-se que o seu efeito cancerígeno começou por ser observado há centenas de anos atrás, pelo médico J. Hutchinson, quando verificou um desenvolvimento anormal de tumores na pele de doentes tratados com medicamentos à base de arsénio (27).

Menção especial merecem Erlich e Bertein que produziram mais de mil compostos contendo arsénio na molécula. O composto de número 606 sintetizado por Erlich em 1907, ganhou o nome heróico de “Salvarsan” pela sua razoável eficácia no tratamento da sífilis, que, como a tuberculose, assolava a Europa com grande intensidade desde os séculos XVIII e XIX. O sucesso aparente do “Salvarsan” desencadeou a síntese de quase 32.000 novas moléculas de compostos arsenicais. O “Salvarsan” só perdeu sua popularidade em função do aparecimento da penicilina em 1943 (73).



Figura 13 – “Salvarsan” (99).

Os primeiros sintomas surgem no prazo de oito a vinte anos: manchas na pele, sensação de ardor, cansaço crónico, perda de sensibilidade nas extremidades, gangrena nos órgãos internos que pode evoluir para cancro, principalmente de pele, bexiga e pulmão (89).

Segundo a Organização Mundial de Saúde, o arsénio foi responsável pelo "maior envenenamento em massa de uma população na história" (14).

A Organização Mundial de Saúde (OMS), a Unicef e o Banco Mundial estimam que pelo menos dez milhões de pessoas estejam a beber água contaminada com arsénio diariamente (89). Águas utilizadas para consumo humano, com concentrações de arsénio acima dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental, são consideradas perigosas para a saúde humana (32). A Organização Mundial da Saúde recomenda que os teores limite do As na água para consumo humano sejam cada vez mais severos, devido à possibilidade de acumulação de arsénio no organismo, à sua toxicidade mesmo em doses pequenas e à sua eventual acção cancerígena. Até há alguns anos atrás, o valor máximo admitido de arsénio em águas de consumo era de 50 µg As/l, mas em 1993 a OMS recomendou que se reduzisse o valor para 10 µg As/l. A redução para este limite de 10 µg/L baseou-se no facto de reduzir os riscos para a saúde. Tal redução evitará cerca de 16 a 26 cancros não fatais, da bexiga e pulmões, por ano; evitará 21 a 30 cancros fatais, da bexiga e pulmões, por ano e reduzirá a frequência de ocorrência de doenças não-cancerosas (cardiovasculares, neurológicas, diabetes, etc.) (27).

3.3.5. Breve caracterização mundial

Como foi referido anteriormente, a Organização Mundial de Saúde (OMS) emitiu uma orientação provisória, recomendando uma alteração da concentração máxima admissível de arsénio, nas águas para consumo humano, de 50 para 10 µg/l. Chega mesmo a recomendar que o ideal é as águas terem o valor mais baixo possível de arsénio, não só por haver alguma incerteza na relação entre a sua concentração e os efeitos tóxicos, mas também por se saber que o arsénio é bioacumulável (2). No quadro 7 é visível a cronologia dos valores recomendados para o arsénio nas águas para consumo humano.

Quadro 7 - Cronologia dos valores recomendados para o arsénio nas águas para consumo humano pela OMS (adaptado de (81)).

Ano	Medida	Concentração
1958	Primeira recomendação da OMS relativa a águas de consumo humano	200 µg/l
1963	A OMS recomenda a diminuição do valor	50 µg/l
1974, 1984	Afirmção do valor de 50µg/l como valor de referência	50 µg/l
1984	Orientações da OMS substituem o valor padrão internacional de água potável, fornecendo uma base para padrões nacionais de cada país	
1993	Uma orientação provisória da OMS recomenda reduzir valor de referência	10 µg/l

Ainda assim, centenas de milhões de pessoas, principalmente em países em desenvolvimento, consomem diariamente água contaminada com concentrações de arsénio muito superiores às recomendadas (34).

A OMS recomendou esse novo limite de modo a garantir a segurança do abastecimento público de água, e tal como o nome indica, é uma recomendação, os valores limite recomendados não são obrigatórios. Tais limites devem ser definidos pelas autoridades nacionais, considerando o local, as condições ambientais, sociais, económicas e culturais em causa. A maioria dos países desenvolvidos adoptou o valor recomendado. Por outro lado, a maioria dos países em desenvolvimento ainda usa a concentração indicada anteriormente de 50µg/l como valor limite (81). O quadro 8 indica os diferentes limites aceites por vários países.

Quadro 8 - Limites nacionais actualmente aceites pelos respectivos países (81).

País/ Região	Valor limite (µg/l)
Austrália (1997)	7
União Europeia (1998)	10
Japão (1993)	10
USA (2002)	10
Vietname	10
Canada	25
Bangladesh (1997)	50
Camboja	50
China	50
Índia	50
Laos República Popular Democrática	50
Myanmar	50
Nepal	50
Paquistão	50

A maioria dos países em desenvolvimento não reduziu o valor apresentado nas suas normas nacionais, pois sentiram incapacidade de arcar com os custos económicos associados, inclusive tratamento e monitorização. A Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) realizou um estudo económico, com concentrações de 3, 5, 10, e 20 µg/l e declarou que, dadas as condições prevaletentes nos Estados Unidos da América, o valor máximo admissível recomendado de 10 µg/l representa o melhor compromisso entre os riscos para a saúde, a capacidade das pessoas para pagar por água potável, e a disponibilidade de tecnologia de tratamento de água (81).

A contaminação de arsénio na água natural é um problema mundial e tornou-se um desafio para os cientistas de todo o mundo. Tem sido relatado nos últimos anos em várias partes do mundo, como E.U.A., Chile, México, Argentina, Polónia, Canadá, Hungria, Bolívia, Tailândia, Mongólia, Afeganistão, Nepal, Japão.

Os países do Sul e Leste da Ásia até agora identificados como afectados por contaminação das águas subterrâneas por arsénio natural são Bangladesh, Camboja, China (incluindo Taiwan), Índia, Laos República Popular Democrática (PDR), Myanmar, Nepal, Paquistão e Vietname (8) (35) (36) (38) (43) (50) (51) (81). Outros incidentes têm sido relatados na Nova Zelândia, Uruguai, Brasil, Nicarágua, Honduras, El Salvador e Espanha (38).

Através da figura 14 podemos ver alguns dos países contaminados com casos de poluição por arsénio.



Figura 14 - Alguma das contaminações de águas por arsénio a nível mundial (74).

No quadro apresentado de seguida, não só é possível conhecer quais os países em que ocorre contaminação por arsénio, como a população afectada por ele, o intervalo, em concentração, em que normalmente é encontrado e a causa da poluição.

Quadro 9 - contaminação de arsénio a nível mundial (2) (72) (76).

País	Ano de poluição	População afectada	concentração (intervalo, µg/l)	Possível razão da poluição
Argentina	1938 - 1981	20000	0,1 - 2,0	Poluição natural do solo
México	1963 - 1983	200000	0,1 - 0,5	Oxidação dos minerais portadores de arsénio
Chile	1957 - 1969	130000	0,8 - 1,3	Oxidação dos minerais portadores de arsénio
USA	1972 - 1982	3000000	0,045 - 0,092	Oxidação da pirite, redução do óxido de ferro, etc.
Taiwan	1961 - 1985	100000	>0,05	Oxidação da pirite
Mongólia	1962 - 1989	1774	>0,05	excesso de irrigação
Tailândia	1987 - 1998	18000	0,05 - 5,0	Mina de estanho
Filipinas	1992 - 1995	39	-	Central de energia geotérmica
China	1953 - 1993	1546	-	Utilização do carvão como combustível
Japão	1945 - 1995	217	-	Minas de metais e carvão
Índia	1978 - 1998	200000	0,05 - 3,7	Excesso de exploração das águas subterrâneas
Bangladesh	1993 - 2000	21000000	0,052 - 4,727	Excesso de exploração das águas subterrâneas

As regiões que possuem o maior número de pessoas intoxicadas pelo arsénio são o Bangladesh e Bengala Ocidental. A Organização Mundial da Saúde estima que 23 milhões de pessoas tenham consumido água com níveis acima do recomendado e estão sujeitas aos riscos de contaminação por arsénio.

Em 1993, foi descoberto que mais de 90% das águas de poços consumidas pela população do Bangladesh estava contaminada com arsénio, e que somente cerca de 10% dos moradores recebiam água canalizada. Estudos realizados na região constataram que os poços rasos, com menos de 100 m, são os que apresentam maiores problemas de contaminação por arsénio, sendo que 40% deles excedem o limite estabelecido no Bangladesh ($50 \mu\text{g/L}$). Dos poços com mais de 150 m, somente 1% supera o limite. A origem do arsénio da água desta região é geológica e não antropogénica. Os sedimentos dos aquíferos rasos são mais ricos em matérias orgânicas, propiciando um ambiente redutor e que favorece a mobilização do arsénio (73).

Neste aspecto cabe destacar a contaminação por arsénio ocorrida no Bangladesh ao longo das três últimas décadas. Após a independência do país, em 1971, sucedendo-se a um sangrento conflito com o Paquistão, houve uma grande ajuda internacional para ajudar na reconstrução de cidades e no desenvolvimento de uma das mais pobres e carentes populações do planeta. As ajudas eram provenientes principalmente de ONGs, que cuidavam inclusive da crucial questão do abastecimento de água, já que a maioria dos rios que aportam ao país, localizado no enorme delta do Rio Ganges, estavam fortemente contaminados por patogénicos originários do recebimento de esgotos na região de montante, situada na Índia. Houve assim a perfuração de uma grande quantidade de poços, estimada entre 6 e 11 milhões, principalmente para o abastecimento de pequenas comunidades no interior do país, cuja população total é de 125 milhões de pessoas. Muito embora a água subterrânea tivesse uma qualidade bacteriológica incomparavelmente superior àquela das águas superficiais, não foi feita a adequada monitorização da eventual presença de metais pesados. Após 25 anos de intensa exploração de águas subterrâneas para fins de abastecimento, constatou-se que o solo do país, formado em larga escala por sedimentos jovens era extremamente rico em arsénio, de origem portanto absolutamente natural. Estima-se que cerca de 35 milhões de pessoas tenham ingerido por três décadas águas com teor de arsénio superior a $0,05 \text{ mg/l}$, com valores frequentemente bastante mais elevados. Há estudos que avaliam em 80 milhões a população total sujeita aos danos provocados pelo excesso de arsénio. Este episódio é considerado portanto como a maior contaminação colectiva da história da humanidade. Outro país bastante afectado por problemas de excesso de arsénio nas águas naturais é a China, onde se estima que uma população superior a dois milhões de pessoas esteja a sofrer de problemas

relacionados a arsenicose. Este quadro é agravado pela absorção complementar de arsénio na atmosfera, decorrente da indiscriminada queima de carvão com altos teores deste elemento (3) (14) (37) (57) (77).

3.3.6. Breve caracterização nacional

Em Portugal, após a aprovação do novo limite máximo legal, 10µg As/l, foram alguns os distritos que ficaram em incumprimento legal, o que tem estabilizado com o passar do tempo. São vários os registos de contaminação de águas por arsénio em Portugal, alguns destes localizam-se na aldeia de Sarzedas, no concelho de Castelo Branco (67), em Pampilhosa da Serra, devido aos detritos das minas da Panasqueira (88), em campo de Jales, concelho de Vila Pouca de Aguiar (55). No Porto, em Baião, no ano de 2005, há registo de se ter abastecido a população por autotanques, devido à presença de elevados níveis de arsénio na água de consumo. Há também registo de valores acima do limite em Aguiar da Beira e em Lezíria, ambos ocorridos em 2006. Em destaque estão quatro dos 51 concelhos portugueses, cujos dados foram comunicados, no ano de 2006, ao Instituto Regulador da Água e Resíduos (IRAR): O concelho de Évora, com um incumprimento de 7,5% nos níveis máximos permitidos de arsénio na água, seguido de Barcelos (5,0%), Vila Franca de Xira (2,9%) e Pombal (1,8 %) (93).

Análises realizadas à qualidade da água da rede pública nos concelhos de Alfândega da Fé e Vila Flor revelaram a existência de índices de arsénio muito superiores aos permitidos por lei em três localidades: Vilares da Vilariça (Alfândega da Fé), Macedinho e Valbom (Vila Flor), revelando-se este último o pior caso de contaminação no país, apresentando níveis na ordem dos 160µg/l em 2000, 570µg/l em 2001, 800µg/l em 2002 e 360µg/l em 2003. Como causa provável é apontado o facto de o As ser um elemento próprio das rochas da região, sendo possível a contaminação das águas, agravada pela actividade mineira, hoje já extinta, mas que no passado teve grande importância (minas de Freixeda). Nessa altura, a aldeia de Vilares da Vilariça era conhecida como “a terra dos dentes pretos”, o que poderá estar relacionado com o sintoma de excesso de As na água (causa do enegrecimento dos dentes) (29) (53) (84) (96).

Em Cabeço do Pião, concelho do Fundão, estão depositadas, há vários anos, 400 toneladas de arsénio-pirite bem junto à central eléctrica, originados na mina da Panasqueira. Um acumulado de “cerca de trinta anos”, que estiveram décadas a céu aberto, durante as quais se assistiu à degradação dos terrenos e das águas, com as chuvas a arrastarem os minérios para o subsolo e lençóis freáticos. Com o tempo seco, tratando-se de um pó muito fino, era transportado pelo ar até vários quilómetros de distância, depositando-se nas casas e nos terrenos agrícolas. Além do mais, existiu sempre o perigo de inalação destes compostos, altamente cancerígenos para o aparelho respiratório. A solução adoptada, para tais valores de contaminação, foi colocar sobre a arsénio-pirite uma camada geotêxtil impermeabilizante. Uma espécie de ‘almofada’ protectora e uma tela impermeável que evita a entrada de águas

que, ao escorrer para o solo, arrastariam parte destes minérios. Foram ainda plantadas gramíneas, uma relva que ajuda a sustentar a terra vegetal e que evita que as pequenas partículas sejam arrastadas pelos ventos até alguns quilómetros em volta. Esta solução foi a mais simples, mais barata e mais rápida, pois era urgente tomar medidas e responde com um padrão alto de segurança. Contudo, se é verdade que o material perigoso foi forrado na sua parte superior, por baixo continua em contacto com o solo e com os lençóis freáticos. Mas remover todo aquele material não iria resolver nada, já que os danos causados ao solo são irremediáveis. Mas com a solução tomada travou-se o processo e, se não entra água também não sai, estacando o sistema de contaminação. Mesmo a água com que são regadas as gramíneas são drenadas e tratadas antes de seguirem para o rio (29) (92) (95).

4. ARH - Tejo (Instituição de Acolhimento)

Com a entrada em vigor da Lei da Água, em 2005, foram criadas as Administrações das Regiões Hidrográficas (ARH).

A ARH do Tejo, I. P. tem como missão proteger e valorizar as componentes ambientais da água e promover a gestão sustentável dos recursos hídricos ao longo da região hidrográfica do Tejo e das bacias hidrográficas das ribeiras do Oeste. Os factores de sucesso da sua actividade residem em assumir, integralmente, e desde a primeira hora, a ambição de pretender, para a instituição e para a região hidrográfica, o que já hoje dispõem, em matéria de gestão dos recursos hídricos, as regiões mais avançadas da Europa, e, uma visão de longo prazo, de forma a assegurar que as decisões iniciais não comprometem nem condicionam, antes potenciam, as acções e empreendimentos futuros.

Desde a primeira hora privilegia também o estabelecimento de parcerias, baseadas em princípios de actuação e objectivos muito claros e que naturalmente são partilhados, como são exemplos inequívocos, entre outros, os acordos e estratégias estabelecidas com Câmaras Municipais, incluindo Delegações de Competências em matéria de gestão do litoral, protocolos para a valorização de linhas de água e protocolos para o apoio na regularização de títulos de utilização.

A missão da Administração da Região Hidrográfica do Tejo, I.P., foi-lhe conferida pelo Decreto-Lei n.º 208/2007, de 29 de Maio - que aprova a orgânica das Administrações das Regiões Hidrográficas, I.P. - da seguinte forma:

"A Administração da Região Hidrográfica do Tejo, I.P. tem por missão proteger e valorizar as componentes ambientais das águas, bem como proceder à gestão sustentável dos recursos hídricos no âmbito da respectiva circunscrição territorial de actuação."

Nos termos do Decreto-Lei n.º 208/2007, de 29 de Maio - que aprova a orgânica das Administrações das Regiões Hidrográficas - é atribuída às Administrações de Região Hidrográfica *"uma visão estratégica consequente com as atribuições de protecção e valorização das componentes ambientais das águas"*, em consonância com as disposições decorrentes da Lei da Água (Lei n.º 58/2005), de 29 de Dezembro.

Nesse sentido, a Visão preconizada para a ARH do Tejo, I.P., e em consonância com o cumprimento da sua Missão, considera como factores de sucesso da sua actividade, os seguintes:

- A ambição de pretender, para a Instituição e para a Região Hidrográfica, melhorar o desempenho em matéria de gestão integrada de recursos hídricos, aproximando-se das regiões mais avançadas da Europa;
- Uma visão de médio/longo prazo, por forma a assegurar que as decisões iniciais não comprometem nem condicionam, antes potenciam, as acções e empreendimentos futuros.

Conforme Decreto-Lei n.º 208/2007, de 29 de Maio - que aprova a orgânica das Administrações das Regiões Hidrográficas, I.P. - são atribuições da ARH do Tejo, I. P., no âmbito da Bacia Hidrográfica do Tejo e da Bacia Hidrográfica das Ribeiras do Oeste:

- Elaborar e executar os planos de gestão de bacias hidrográficas e os planos específicos de gestão das águas e definir e aplicar os programas de medidas;
- Decidir sobre a emissão e emitir os títulos de utilização dos recursos hídricos e fiscalizar o cumprimento da sua aplicação;
- Realizar a análise das características da respectiva região hidrográfica e das incidências das actividades humanas sobre o estado das águas, bem como a análise económica das utilizações das águas, e promover a requalificação dos recursos hídricos e a sistematização fluvial;
- Elaborar ou colaborar na elaboração, tal como definido pela Autoridade Nacional da Água, dos planos de ordenamento de albufeiras de águas públicas e nos planos de ordenamento da orla costeira, na área da sua jurisdição;
- Elaborar os planos de ordenamento dos estuários;
- Estabelecer a rede de monitorização da qualidade da água, e elaborar e aplicar o respectivo programa de monitorização de acordo com os procedimentos e a metodologia definidos pela Autoridade Nacional da Água;
- Aplicar o regime económico e financeiro, fixar por estimativa o valor económico da utilização sem título, pronunciar-se sobre os montantes dos componentes da taxa de recursos hídricos, arrecadar as taxas e aplicar a parte que lhe cabe na gestão das águas das respectivas bacias ou regiões hidrográficas;
- Elaborar o registo das zonas protegidas e identificar as zonas de captação destinadas a água para consumo humano; e,
- Prosseguir as demais atribuições referidas na Lei da Água (Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro) e respectiva legislação complementar.

Os objectivos estratégicos, correspondem aos grandes desígnios que se colocam à ARH do Tejo, I.P., e são os seguintes:

- Aumentar o nível de protecção, recuperação e valorização dos recursos hídricos;
- Aumentar o nível de protecção de pessoas e bens face a situações de risco;
- Melhorar o conhecimento e a informação sobre sistemas hídricos;
- Reforçar a participação pública e assegurar o envolvimento das instituições;
- Garantir a excelência no desempenho das competências atribuídas.

5. Métodos de determinação de arsénio

5.1. Espectrometria de absorção atómica com geração de hidretos

A AAS baseia-se na medição da absorção da intensidade de radiação electromagnética proveniente de uma fonte de luz, por átomos gasosos no estado fundamental. A espectrometria de absorção atómica utiliza esse fenómeno para a determinação quantitativa de elementos (metais, semimetais e alguns não metais) numa ampla variedade de amostras.

O espectrofotómetro de absorção atómica é um equipamento que permite a análise quantitativa de elementos metálicos em soluções líquidas, gasosas e sólidas. Os componentes básicos de um espectrofotómetro incluem fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto monocromador, detector e processador.

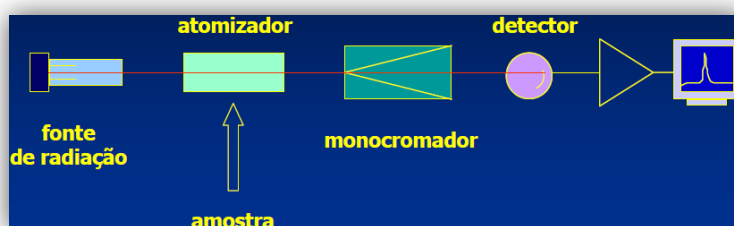


Figura 15 - Componentes básicos de espectrofotómetro

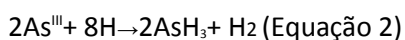
O analito absorve a radiação incidente, decorrente da fonte de radiação primária, num determinado comprimento de onda específico seleccionado por um monocromador. É uma técnica já consolidada e amplamente explorada por demonstrar alta especificidade, alta selectividade, e relativa facilidade operacional. Mas devido às interferências, baixa reprodutibilidade, e pobres limites de detecção foi desenvolvido um método alternativo para alguns elementos, a maioria metalóides, a espectrofotometria de absorção atómica por geração de hidretos (HGAAS), que está disponível através de uma opção para muitos modernos instrumentos de AAS.

Este novo método “apenas” exige o módulo de geração de hidretos (13). A espectrofotometria de absorção atómica por geração de hidretos oferece uma alternativa simples e sensível para a determinação de elementos que geram hidretos (17), como no caso do arsénio, sendo o método mais usual para a sua determinação, devido à sua alta sensibilidade, baixo limite de detecção e alta selectividade (3) (38).

Uma vez que os átomos absorvem luz de comprimentos de onda muito específicos, torna-se necessária a utilização de fontes que produzam um espectro de emissão composto por linhas estreitas do elemento de interesse e que não emitam radiação de fundo ou outras linhas estranhas. Essas fontes de linhas, de alta intensidade, conferem alta especificidade à técnica de absorção atômica, fazendo-a praticamente livre de interferências. As principais fontes usadas em absorção atômica são a lâmpada de cátodo oco (LCO) e a lâmpada de descarga sem electrodos (EDL). A lâmpada de cátodo oco é uma excelente fonte de linhas para a grande maioria dos elementos devido à sua estabilidade. Entretanto, no caso de alguns elementos mais voláteis, as lâmpadas de cátodo oco possuem baixa intensidade de emissão e uma vida útil muito curta. Para estes elementos as EDL podem ser utilizadas. As fontes EDL emitem radiação mais intensa do que as LCO, conferindo maior precisão e sensibilidade às análises. No método da geração de hidretos, é utilizada a lâmpada de descarga sem electrodos (EDL) (62).

A técnica de geração de hidretos é utilizada para separar elementos formadores de hidretos voláteis. Geralmente, estes elementos estão presentes em baixas concentrações nas amostras geológicas, e com isso, podem ser mais facilmente quantificados pelos seus hidretos, pela reacção de seus iões em solução ácida com borohidreto de sódio (11). Esta técnica tem-se constituído num dos recursos mais utilizados para determinação de baixas concentrações de As em diferentes amostras (47).

A geração de um hidreto metálico é obtida usualmente através da reacção de borohidreto de sódio com ácido clorídrico, conforme a equação 1, existindo, entretanto, diferentes métodos de redução relatados na literatura (75).



O método da geração de hidretos para a determinação de arsénio utiliza geralmente como agente redutor o borohidreto de sódio (NaBH_4) (31), o que proporciona uma rápida formação de hidretos (Equação 2) (11). O iodeto de potássio e o ácido ascórbico a 0,005% são utilizados como pré-redutores para minimizar as interferências (11).

5.2. Outros métodos

Existem outros métodos para a análise de arsénio. Os mais usados são a espectrometria de absorção e emissão atómicas e a espectrometria de massa (3) (9). A espectrofotometria de emissão atómica com chama (9) não apresenta suficiente sensibilidade tal como a espectrofotometria de absorção atómica com forno de grafite (36) e, por esta razão, não são muito utilizadas. A espectrofotometria de absorção atómica com atomização electrotérmica (ETAAS), tem sido bastante usada para análise de diferentes tipos de amostras, devido à sua sensibilidade (9).

Como a instrumentação por espectrofotometria de absorção atómica está amplamente disponível e visto que a espectrofotometria de absorção atómica com chama também não é muito sensível, essa técnica é frequentemente empregada em conjunto com a geração de hidretos (9), permitindo obter melhores limites de detecção (31) (19).

As técnicas utilizadas para a detecção das espécies de arsénio, devem ser sensíveis e selectivas.

O método de plasma indutivamente acoplado (ICP) é um poderoso método instrumental analítico, pois é ideal para a determinação de elementos vestigiais numa grande variedade de matrizes (9) (31), mas o seu custo é muito mais elevado quando comparado com a espectrofotometria de absorção atómica ou espectrofotometria de absorção atómica com geração de hidretos (13) (18). A espectrofotometria de massa com plasma indutivamente acoplado, tem-se tornado uma técnica de detecção favorável, por possuir uma alta sensibilidade, capacidade multi-elementar e pode ser combinada com as técnicas de separação comumente empregados para a análise de especiação (18) (19).

A junção de injeção em Fluxo - Geração de hidretos – Espectrofotometria de Absorção Atómica é atractiva, devido à sua simplicidade e alta sensibilidade. Estes procedimentos fazem uso dos benefícios da introdução directa da amostra, volume reduzido da mesma, diminuição da possibilidade de contaminação e do aumento da tolerância para interferentes, quando comparados aos procedimentos convencionais.

Outras técnicas instrumentais de especiação têm sido amplamente aplicadas pois permitem a determinação de As em amostras com pequenas concentrações. Cromatografias líquida e gasosa são técnicas muito populares em estudos de especiação (31) (38).

A cromatografia gasosa requer que as espécies sejam voláteis e termicamente estáveis, sob o programa de temperatura escolhido para análise.

A cromatografia líquida é mais adequada à separação de compostos não voláteis e compostos de alto peso molecular, desde que sejam escolhidas colunas adequadas com os componentes da amostra.

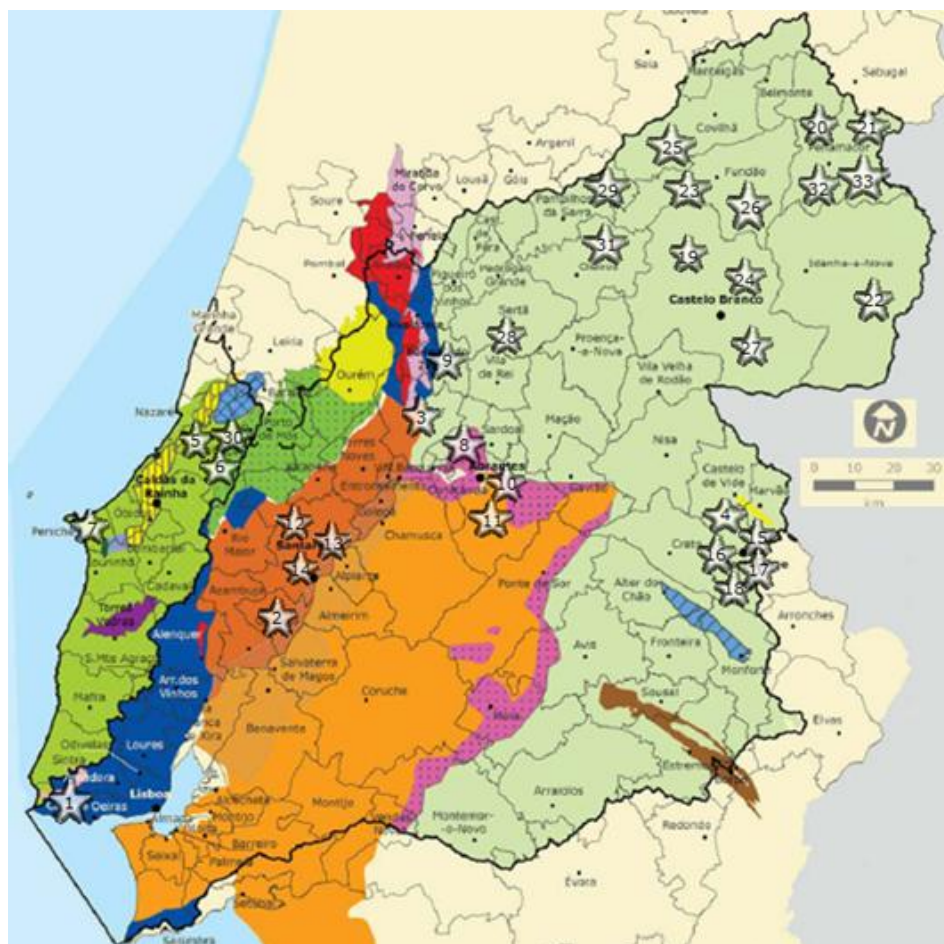
Estudos comparativos de vários métodos de espectrofotometria atômica, acoplados com cromatografia líquida ou gasosa, têm sido publicados, sendo a cromatografia gasosa acoplada à espectrofotometria de absorção atômica o método mais sensível para especiação de arsênio, enquanto que a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrofotometria de absorção atômica com geração de hidretos é o método mais simples para a especiação de níveis mais altos de arsênio (31).

6. Metodologia

6.1. Locais de amostragem (Área em estudo)

Para o desenvolvimento deste estudo foram analisadas águas superficiais da região hidrográfica do Tejo e das bacias das ribeiras do Oeste. Não foi possível efectuar a análise de águas subterrâneas, uma vez que durante o tempo de estudo não se realizaram amostragens destas águas.

Assim foram analisadas águas de diversos concelhos como Abrantes, Alcobaça, Cartaxo, Cascais, Castelo Branco, Covilhã, Ferreira do Zêzere, Fundão, Idanha-A-Nova, Pampilhosa da Serra, Penamacor, Peniche, Portalegre, Oleiros, Santarém, Sertão e Tomar. Na figura 16 estão identificados os diversos pontos de amostragem estudados.



Legenda:

- Sede e Delegações da ARH do Tejo
- Limites da ARH do Tejo
- Sede de Concelho
- Limite do Concelho

Orla Ocidental

- Ourém
- Alpedriz
- Paço
- Tornes Vedras
- Caldas da Rainha - Nazaré
- Penela - Tomar
- Sicó - Alvalázere
- Maceira
- Maciço Calcário Estremenho
- Cesareda
- Ota - Alenquer
- Pisões - Alzozela

Bacia do Tejo-Sado

- Aluviões do Tejo-Sado
- Bacia do Tejo-Sado / margem direita
- Bacia do Tejo-Sado / margem esquerda

Maciço Antigo

- Escusa
- Monforte-Alto do Chão
- Estremoz-Cano

Indiferenciados

- Maciço Antigo indiferenciado da bacia do Tejo
- Orla Ocidental indiferenciado da bacia do Tejo
- Orla Ocidental indiferenciado da bacia das Ribeiras do Oeste
- Bacia do Tejo-Sado / indiferenciado da bacia do Tejo



- 1 - Alb. Rio da Mula - Cascais
- 2 - Valada - Cartaxo
- 3 - Alb. Castelo de Bode - Tomar
- 4 - Alb. Divor - Portalegre
- 5 - Chiqueada - Alcobaça
- 6 - Paredes de Vitória - Alcobaça
- 7 - Alb. S. Domingos - Peniche
- 8 - Alb. do Negrelinho - Abrantes
- 9 - Rio Fundeiro - Ferreira do Zêzere
- 10 - Colmeal - Abrantes
- 11 - Cabela Gorda - Abrantes
- 12 - Alge - Santarém
- 13 - Alb. Cabril - Santarém
- 14 - Zaboeira - Santarém
- 15 - Alb. Apartadura - Portalegre
- 16 - Alb. Gáfete - Portalegre
- 17 - Alb. do Crato - Portalegre
- 18 - Alb. Póvoa e Meadas - Portalegre
- 19 - Alb. Corgas - Castelo Branco
- 20 - Alb. Meimoa - Penamacor
- 21 - Açude de Baságueda - Penamacor
- 22 - Alb. da Idanha - Idanha - A - Nova
- 23 - Alb. Marateca - Fundão
- 24 - Alb. do Pisco - Castelo Branco
- 25 - Alb. Cova do Viriato - Covilhã
- 26 - Alb. Capinha - Fundão
- 27 - Alb. Penha Garcia - Castelo Branco
- 28 - Alb. da Toulica - Sertão
- 29 - Alb. St. Luzia - Pampilhosa da Serra
- 30 - Chamigo - Alcobaça
- 31 - Açude Ribeiro da Serra - Oleiros
- 32 - Pt. Meimoa - Penamacor
- 33 - Vale da Casa - Penamacor

Figura 16 – Área de jurisdição da ARH do Tejo, I.P.; Concelhos abrangidos e massas de água subterrâneas. Com indicação dos locais de amostragem em estudo (adaptado de (6)).

Como já foi referido, as amostras analisadas eram de águas destinadas à produção de água para consumo humano, tendo sido monitorizadas como sendo de classe A3 segundo o decreto-lei nº236/98, ou seja, com uma frequência de amostragem trianual que incidiu nos meses de Março, Julho e Novembro.

O presente estudo incidiu sobre as amostragens de Março (início do estudo) e Julho, o que permitiu a comparação dos valores obtidos, com os apresentados por outro laboratório acreditado neste método analítico. Nos meses referidos, foi possível analisar todas as amostras que deram entrada no laboratório, referentes aos 33 pontos de amostragem identificados na figura 16. Nos restantes meses efectuou-se a determinação do arsénio, em amostras que deram entrada no laboratório, fora do âmbito da monitorização, apenas com o intuito de complementar este estudo, sendo normal a entrada de amostras dos pontos 2, 3, 4, 9, 12, 18, 25, 29 e 32.

As amostras eram colhidas e analisadas em recipientes de plástico. Sendo que durante o transporte desde o local da amostragem até ao laboratório, eram transportadas em malas térmicas. Ao chegarem ao laboratório, as amostras eram acidificadas com HNO_3 supra puro e conservadas na câmara frigorífica até se proceder à sua análise.

O intervalo de tempo entre a amostragem e a análise variava dependendo do plano de amostragem mensal, pois reuniam-se todas as amostras relativas ao mês em estudo e só depois se procedia à análise. Sendo o tempo máximo entre o dia de colheita e o de análise de seis meses.

7. Metodologia analítica

7.1. Reagentes

Foram usados reagentes de qualidade analítica reconhecida e todas as soluções foram preparadas com água ultra pura (Milli-Q).

- Solução de borohidreto de sódio a 0.4%
Dissolver 4g de $\text{Na}(\text{BH}_4)$ e 0.5g de NaOH em cerca de 800 ml de água ultra pura, homogeneizar e perfazer a 1000 ml.
A solução é válida por 24h.
- Solução de ácido clorídrico a 10% (“Carrier”)
Diluir 100ml de ácido clorídrico concentrado em cerca de 800ml de água ultra pura, homogeneizar e perfazer a 1000ml.
- Ácido clorídrico concentrado (HCl)
- Solução de ácido nítrico a 0.2%
Diluir 4ml de ácido nítrico a 2000ml de água ultra pura
- Solução de ácido ascórbico e iodeto de potássio a 5%
Dissolver 5g de ácido ascórbico e 5g de KI em cerca de 50ml de água ultra pura, homogeneizar e perfazer a 100ml
- Solução “stock” 1000 ppm As (comercial)
- Soluções padrão de calibração

Preparar os padrões de calibração de acordo com a gama de concentração pretendida, a partir da solução stock, utilizando a solução de ácido nítrico 0.2% como diluente.

7.2. Gases

- Ar comprimido
- Acetileno N_2
- Árgon

7.3. Material

- Tubos de plástico de 15 ml e 50 ml adequados ao amostrador AS90
- Material de laboratório de uso corrente e material volumétrico com marcação de conformidade classe A.
- Micropipetas
- Pipetas volumétricas
- Dispensadores volumétricos
- Frascos Kartel

7.4. Equipamento

- Balança analítica
- Espectrofotómetro de absorção atómica com gerador de hidretos equipado com célula de quartzo marca Perkin Elmer, modelo Analyst 300 com FIAS 100 e fonte de alimentação Perkin Elmer EDL system 2.
- Lâmpada EDL de Arsénio

7.5. Procedimento analítico

Para garantir que os padrões e as amostras contêm o analito no mesmo estado de oxidação, procede-se a uma pré-redução antes de cada medição espectrofotométrica.

7.5.1. Pré-redução das amostras

Todas as amostras, padrões de calibração e de controlo, ensaios em branco, ensaios em duplicado, ensaios de recuperação tiveram o seguinte tratamento:

- Adicionar 10% (v/v) de HCl concentrado;
- Adicionar 10% (v/v) da solução de ácido ascórbico e iodeto de potássio 5%
- Deixar reagir durante pelo menos 1 hora — todo o As (V) é reduzido a As (III).

A pré-redução foi sempre efectuada no dia anterior ao da análise, para garantir que todo o As (V) presente era reduzido a As (III). É essencial garantir uma boa pré-redução uma vez que, como já foi referido anteriormente, as amostras eram de águas superficiais, onde prevalece o As (V).

7.5.2. Condições operatórias

A inicialização do sistema, desenvolvimento de métodos e respectivos alinhamentos e ajuste de caudais foram efectuados de acordo com os manuais de instruções do equipamento fornecidos pelo fabricante (Sendo que os manuais utilizados durante o estudo foram (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) e (66)).

7.5.3. Resumo do processo

Neste método o arsénio no estado de oxidação As (III) é convertido nos respectivos hidretos voláteis por reacção com o borohidreto de sódio, em meio ácido. Os hidretos são continuamente purgados por um fluxo de argon, para a célula de quartzo aquecida, onde são convertidos em átomos livres. Estes absorvem radiação proveniente da lâmpada EDL, passando do estado fundamental ao estado excitado e regressando, posteriormente ao inicial. A relação entre a intensidade de energia absorvida e da emitida corresponde a um sinal cuja absorvência se relaciona com a concentração de átomos do elemento em análise, através da aplicação da lei de Lambert-Beer.

7.5.4. Gama de aplicação

Gama normal de trabalho: 1 µg/l a 5 µg/l

Interferências

Esta técnica é sensível ao estado de oxidação do elemento a determinar, sendo por isso necessário garantir que todo o analito presente se encontra no mesmo estado de oxidação. O estado de oxidação afecta a velocidade de formação da forma química metal-hidreto e consequentemente a sensibilidade.

7.5.5. Preparação das amostras e padrões de calibração e controlo

A preparação das amostras obedeceu ao seguinte procedimento:

- Pipetar 10,0 ml da amostra a analisar para um tubo de 15 ml, de seguida pipetar 1,0 ml da solução de ácido ascórbico e iodeto de potássio 5% e posteriormente 1,0 ml de ácido clorídrico concentrado (HCl). Homogeneizar e deixar a pré-reduzir até ao dia seguinte.

A preparação dos padrões foi feita da seguinte forma:

- Branco – Num balão volumétrico medir 200 ml da solução de ácido nítrico a 0,2%, transferir para um frasco Kartel de 250ml, pipetar 20,0ml da solução de ácido ascórbico e iodeto de potássio 5% e posteriormente 20,0 ml de ácido clorídrico concentrado (HCl). Homogeneizar e deixar a pré-reduzir até ao dia seguinte.
- Padrões de 1, 2, 3, 4, 5 µg/l – Para cada padrão procedeu-se da seguinte forma. Num balão volumétrico de 100ml colocou-se cerca de 50 ml da solução de ácido nítrico a 0,2%, de seguida pipetaram-se 100, 200, 300, 400 e 500 µg de uma solução 1 ppm de As, para o balão e perfazer até os 100 ml com a solução de ácido nítrico 0,2%. Transferiam-se para frascos Kartel de 250 ml, pipetou-se 10,0 ml da solução de ácido ascórbico e iodeto de potássio a 5% e posteriormente 20,0 ml de ácido clorídrico concentrado (HCl). Agitou-se e deixou-se a pré-reduzir até ao dia seguinte.

7.5.6. Análise das amostras

A análise das amostras só foi efectuada após o traçado da curva de calibração e da garantia de que esta cumpria os critérios de aceitação

Para o traçado das rectas, utilizou-se um ensaio em branco e padrões de calibração de acordo com a gama de concentração pretendida.

7.5.7. Controlo da qualidade dos resultados

Critério de aceitação da curva de calibração

Curva de calibração diária com o seguinte critério de aceitação:

Coefficiente de correlação, R , $\geq 0,999$

Declive [0.04679 – 0.05935]

Tanto para as amostras como para os padrões de calibração e padrões de controlo o valor final foi dado pela média de três leituras, para as quais se admitiu um desvio-padrão relativo (%RSD) ≤ 5 %.

Determinação dos limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e de quantificação foram calculados com base na média e desvio-padrão das concentrações de uma série de 12 replicados de uma amostra de baixa concentração ($\approx 0,60$ µg/l), determinados em situação de repetibilidade através das expressões:

$LD = \text{média} + 3 \times \text{desvio-padrão};$

$LQ = \text{média} + 10 \times \text{desvio-padrão};$

O limite de detecção (LD) é definido como a concentração mínima de um analito que pode ser medida, enquanto que o limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade.

Verificações a realizar em cada sessão de trabalho

Por cada série até 20 amostras foi efectuado um ensaio em duplicado, um ensaio em branco, um padrão de controlo do LQ, um padrão de controlo na gama de trabalho e um ensaio de recuperação.

O duplicado foi aceite desde que a amplitude relativa fosse $\leq 7 \%$ e foi efectuado pré-reduzindo duas alíquotas de uma mesma amostra.

O valor do branco (solução de ácido nítrico a 0,2%) foi aceite desde que fosse $\leq LQ/3.33$

Os critérios de aceitação foram, para o padrão de controlo do LQ $\pm 5\%$, e para a gama de trabalho $\pm 3\%$.

Para o ensaio de recuperação, adicionou-se uma concentração de analito o mais próxima possível da concentração expectável para a amostra em análise, e foi aceite desde que o seu valor se encontrasse entre os 85% a 115%.

(Nota: Estes critérios de aceitação foram calculados com base nos resultados que a seguir se apresentam.)

7.6. Análise estatística

O tratamento estatístico foi efectuado com base na norma ISO 8466.

Teste da homogeneidade das variâncias

É a comparação estatística da variância do padrão mais concentrado S_M^2 com a do padrão menos concentrado S_m^2 da curva, visto que estas normalmente apresentam uma maior variância.

O valor teste, PG, é calculado pelas equações:

$$PG = \frac{S_M^2}{S_m^2} \text{ para } S_M^2 > S_m^2 \text{ e } PG = \frac{S_m^2}{S_M^2} \text{ para } S_m^2 > S_M^2$$

E é comparado com o valor tabelado na distribuição de Fisher (Anexo I).

A decisão estatística baseia-se no seguinte:

- Se $PG \leq F$: a diferença entre as variâncias não é significativa
- Se $PG > F$: a diferença entre as variâncias é significativa e a gama de trabalho deve ser reduzida.

Teste de Linearidade

É a comparação estatística do valor teste, PG, com o valor tabelado da distribuição de Fisher, para um grau de liberdade.

O valor teste, PG, é calculado pelas equações:

$$DS^2 = (N - 2)S_{Y/X(1^\circ)}^2 - (N - 3)S_{Y/X(2^\circ)}^2$$
$$PG = \frac{DS^2}{S_{Y/X(2^\circ)}^2}$$

Onde,

DS^2 – Diferença de variâncias.

N – Número de níveis de concentração.

$S_{Y/X(1^\circ)}^2$ – Desvio padrão residual da curva de calibração linear.

$S_{Y/X(2^\circ)}^2$ – Desvio padrão residual da curva de calibração não linear.

A decisão estatística baseia-se no seguinte:

- Se $PG \leq F$: a função de calibração linear conduz a um melhor ajuste dos pontos.

- Se $PG > F$: a função de calibração linear não conduz a um melhor ajuste dos pontos. A gama de concentração deve ser reduzida ou então aplica-se uma função de calibração não linear.

Limites de detecção e de quantificação

- O limite de detecção, LD, corresponde ao início da gama em que é possível distinguir com uma dada confiança estatística, o sinal do branco do sinal da amostra, e como tal indicar se o analito em questão está ausente ou presente.
- O limite de quantificação, LQ corresponde ao início da gama em que o coeficiente de variação (incerteza relativa) do sinal se reduziu a valores razoáveis para se poder efectuar uma detecção quantitativa; assim, na prática deve-se usar o LQ como início da zona em que se reportam valores numéricos. Assim o 1º padrão de calibração deve ser igual ou ligeiramente superior ao limite de quantificação.

Podem ser usados dois métodos para o cálculo dos referidos limites:

- A partir de uma série de ensaios com um branco representativo (ou um padrão de baixa concentração), e calculando a respectiva média e desvio-padrão.

$$LD = \bar{x} + 3,3s \qquad LQ = \bar{x} + 10s$$

- A partir da estatística de mínimos quadrados da recta de calibração, admitindo-se que o desvio-padrão da estimativa ($S_{Y/X}$) representa o desvio-padrão do branco:

$$LD = \frac{3,3s}{\text{declive}} \qquad LQ = \frac{10s}{\text{declive}}$$

Onde,

\bar{x} – Média

S – Desvio-padrão

Repetibilidade/Reprodutibilidade

- Repetibilidade é a aproximação entre os resultados de medições sucessivas da mesma mensurada, efectuadas nas mesmas condições de medição no mais curto espaço de tempo, isto é:
 - Mesmo laboratório;
 - Mesmo analista;
 - Mesmo equipamento;
 - Mesmo tipo de reagentes.
- Reprodutibilidade é a aproximação entre os resultados das medições da mesma mensurada, efectuadas com alteração de pelo menos uma das condições, ou seja:
 - Mesmo ou diferente laboratórios;
 - Diferentes analistas;
 - Diferentes equipamentos;
 - E/ou diferentes épocas.

A repetibilidade e a reprodutibilidade podem-se exprimir quantitativamente em termos das características da dispersão dos resultados.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100(\%)$$

Recuperações

Para o avaliar o efeito da matriz, fortificaram-se algumas amostras com concentrações de arsénio conhecidas e determinou-se a percentagem de recuperação.

$$Rec (\%) = \frac{C_R V_R - C_A V_A}{C_P V_P} * 100$$

Onde,

- C_R – Concentração do analito na amostra fortificada;
- V_R – Volume da amostra do ensaio de recuperação ($V_A + V_P$);
- C_A – Concentração do analito na amostra não fortificada;
- V_A – Volume da amostra utilizada no ensaio de recuperação;
- C_P – Concentração do padrão de analito utilizado para fortificar a amostra;
- V_P – Volume de padrão de analito utilizado no ensaio de recuperação.

7.7. Apresentação e discussão de resultados

(**NOTA 1:** Os números utilizados para a identificação das amostras correspondem aos locais de amostragem identificados na figura 16)

(**NOTA 2:** os valores 1 representam valores <1,0, ou seja, valores inferiores ao LQ)

7.8. Selecção da gama de trabalho

De acordo com a norma, para a selecção da gama de trabalho determinou-se a zona em que as variâncias são homogêneas (distribuição de Fisher-Snedecor), tendo-se posteriormente visto a resposta do equipamento em termos de linearidade (testes de Mandel).

Teste da homogeneidade de variâncias

Os resultados obtidos nas 12 leituras de cada padrão de calibração, foram utilizados para o estudo homogeneidade de variâncias, comparando a variância nos limites, de modo a determinar qual a gama de trabalho que melhor se adequa ao nosso estudo.

Quadro 10 - Estudo da homogeneidade de variâncias

	0,0 µg/l	1,00 µg/l	2,00 µg/l	5,00 µg/l	10,0 µg/l
1	0,0002	0,0526	0,1131		0,5047
2	-0,0012	0,0527	0,1151		0,5049
3	-0,0002	0,0531	0,1162	0,2824	0,5097
4	0,0009	0,0534	0,1163	0,2828	0,5105
5	-0,0011	0,0538	0,1163	0,2837	0,5116
6	0,0001	0,0539	0,1166	0,2844	0,5125
7	0,0011	0,0541	0,1168	0,2865	0,5142
8			0,1170	0,2874	0,5173
9	-0,0060	0,0546	0,1171	0,2880	0,5204
10	-0,0014	0,0547	0,1175		0,5219
11	0,0010	0,0553	0,1179		0,5221
12	-0,0009	0,0555	0,1198		0,5239
média:	-0,0007	0,0540	0,1166	0,2850	0,5145
d.p.:	0,00199	0,00098	0,00160	0,00226	0,00663
CV (%)	-291,2	1,8	1,4	0,8	1,3
PG			F	µg/l	
45,47	F (9;11;0.99)		4,63	1 – 10	
17,25	F (7;11;0.99)		4,89	2 – 10	
5,29	F (6;10;0.99)		5,39	1 – 5	

O valor teste PG obtido através da razão destas variâncias foi comparado com o valor tabelado da distribuição de F, concluindo-se que há homogeneidade de variâncias na gama [1 a 5] µg/l, pois $PG \leq F$. O passo seguinte foi verificar se a resposta do equipamento era linear nessa gama.

Teste de linearidade

A forma mais expedita de verificar a linearidade de uma calibração é através da representação gráfica do conjunto de pares ordenados (concentração; absorvância) utilizado na calibração. No entanto, esta é bastante subjectiva pelo que se deve recorrer a testes estatísticos. O modelo mais comum é o Teste de Mandel (onde estimamos qual dos modelos – linear ou não-linear – proporciona o melhor ajuste dos pontos da curva de calibração). O valor teste PG, é comparado com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher.

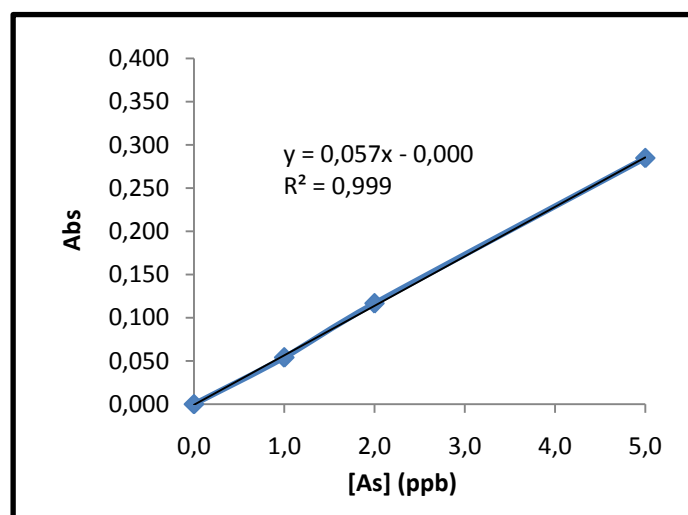


Figura 17 - Regressão linear

Da regressão linear retira-se o desvio-padrão residual, $S_{Y/X(1^o)}^2$, através da expressão:

$$S_{Y/X(1^o)}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N - 2}$$

Em que,

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{e} \quad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Assim,

$$S_{Y/X(1^o)}^2 = 0,0027.$$

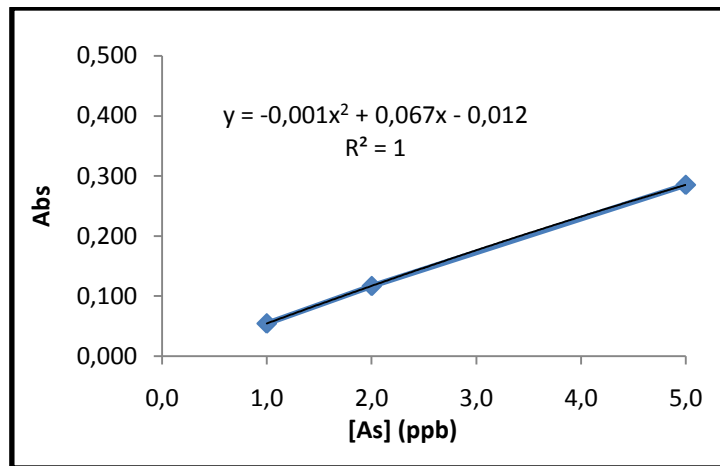


Figura 18 - Regressão polinomial

Da regressão polinomial calcula-se, da mesma forma como foi calculado acima, o desvio padrão residual, $S_{Y/X(2^o)}^2 = 0,0010$.

A partir dos dois desvios-padrão residuais, $S_{Y/X(1^o)}^2$ e $S_{Y/X(2^o)}^2$ calcula-se a linearidade: Sabendo que,

$$PG = \frac{DS^2}{S_{Y/X(2^o)}^2}$$

$$DS^2 = (N - 2) * S_{Y/X(1^o)}^2 - (N - 3) * S_{Y/X(2^o)}^2$$

$$DS^2 = (3 - 2) * 0,0027^2 - (3 - 3) * 0,0010^2 = 7,4^{-6}$$

$$\text{Assim, } PG = \frac{7,4^{-6}}{0,0010} = 7,64$$

A faixa linear de trabalho de um método de ensaio é o intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com a precisão, exactidão e linearidade exigidas, sob as condições especificadas para o ensaio. A faixa linear é definida como a faixa de concentração na qual a sensibilidade pode ser considerada constante.

Como $F(1;3;0,99) = 34$, então $PG < F$, assim, como referido anteriormente, a função de calibração linear conduz a um melhor ajuste dos pontos.

Em conclusão: entre 1 e 5 µg /l há homogeneidade de variâncias e linearidade.

7.9. Critérios de aceitação

Curvas de calibração

Ao longo das análises, foram recolhidos os dados referentes as curvas de calibração e foi efectuado o estudo das curvas de calibração para definição dos critérios de aceitação do coeficiente de correlação e do declive.

Quadro 11 - Dados relativos às curvas de calibração.

Data cal.	Declive	Coef. corr.
23/03	0,05000	0,99857
24/03	0,05800	0,99882
25/03	0,05436	0,99935
24/03	0,05865	0,99987
25/03	0,05457	0,99851
26/03	0,05217	0,99932
26/03	0,05523	0,99982
31/03	0,04870	0,99957
05/01	0,05477	0,99855
06/04	0,05201	0,99954
07/04	0,05210	0,99973
13/04	0,04808	0,99988
20/04	0,05031	0,99999
06/05	0,04970	0,99900
10/05	0,05654	0,99850
08/06	0,05114	0,99893
08/06	0,05273	0,99938
17/06	0,05615	0,99973
22/06	0,05530	0,99920
23/06	0,04866	0,99908
28/07	0,05536	0,99910

	Declive	Coef. corr.
Média	0,05307	0,99926
Desvio-padrão	0,00314	0,00049
Coef. Vari.	5,91673	0,04901
Máximo	0,05865	0,99999
Mínimo	0,04808	0,99850

A partir da média dos vários coeficientes de correlação das curvas de calibração decidiu-se que o critério de aceitação do coeficiente de correlação seria, $R \geq 0,999$

Em termos do declive foi definido através do cálculo da (média \pm 2 x desvio padrão) ficando assim definido que o intervalo aceite para o declive é [0,04679; 0,05935]

Repetibilidade, Limite de Quantificação e Limite de Detecção

Realizou-se um estudo de repetibilidade de várias amostras, ao longo da gama de trabalho, de modo a estudar os coeficientes de variação.

Quadro 12 - Resultados obtidos para o estudo da repetibilidade e dos limites de detecção e quantificação

Nº de leituras	Amostra 17 (µg/l)	Amostra 3 (µg/l)	Amostra 18 (µg/l)
1	0,60	1,16	4,67
2	0,62	1,17	4,66
3	0,61	1,19	4,62
4	0,59	1,17	4,63
5	0,59	1,16	4,62
6	0,64	1,19	4,47
7	0,59	1,20	4,54
8	0,61	1,18	4,64
9	0,58	1,18	4,60
10	0,59	1,16	4,59
11	0,57	1,20	4,58
12	0,60	1,17	4,64
13	0,63		
14	0,60		
15	0,61		
16	0,59		
17	0,58		
média	0,60	1,18	4,60
d.p.	0,018	0,014	0,054
Máx.	0,64	1,20	4,66
Mín.	0,57	1,16	4,47
Rin %	11,7	3,4	4,1
CV%	3,1	1,2	1,2
	LD 0,66		
	LQ 0,78		

Através dos resultados da amostra 17 foi possível estudar o limite de quantificação, uma vez que apresenta uma baixa concentração em arsénio.

O LD deste método nas condições operacionais aqui descritas é 0,66 µg/l e o LQ é 0,78 µg/l tendo este sido majorado para 1 µg/l, dado o valor paramétrico, para o tipo de águas em estudo ser de 10µg/l.

Duplicados

Para definir um critério de aceitação para os duplicados, utilizaram-se os resultados de vários duplicados analisados, em situação de precisão intermédia e as constantes relativas às cartas de controlo de duplicados.

Quadro 13 - Resultados obtidos nas análises em duplicado.

Amostra			R Rel
2	2,41	2,45	0,0165
2	2,34	2,19	0,0662
3	1,31	1,33	0,0152
3	1,48	1,46	0,0136
3	1,42	1,43	0,0070
3	1,16	1,24	0,0667
3	1,44	1,43	0,0070
3	1,45	1,43	0,0139
3	1,45	1,43	0,0139
4	0,96	0,93	0,0317
5	0,04	0,04	0
6	0,87	0,88	0,0114
16	1,19	1,16	0,0255
17	0,56	0,56	0
17	0,77	0,78	0,0129
18	3,94	3,78	0,0415
18	5,63	5,13	0,0929
18	5,58	5,40	0,0328
R Rel média			0,0260
d.p. Rrel			0,0256
u dup.			0,0160
u dup. ²			0,0003

O erro estatístico relativo é calculado através da seguinte expressão:

$$R\ Rel = \frac{|x_1 - x_2|}{Média(x_1, x_2)}$$

Onde,

x_1 – Corresponde ao resultado obtido para uma amostra

x_2 – Corresponde ao resultado obtido para o ensaio duplicado da mesma amostra.

Sendo de seguida calculadas as constantes relativas às cartas de controlo de duplicados:

$$LC = 3,267 * Rrel.méd. \leftrightarrow LC = 3,267 * 0,0260 \leftrightarrow LC = 0,08506 \text{ (9\%)}$$

$$LA = 2,512 * Rrel.méd. \leftrightarrow LA = 2,512 * 0,0260 \leftrightarrow LA = 0,0654 \text{ (7\%)}$$

Onde,

LA – Linha de aviso

LC – Linha de controlo

Pelos valores apresentados conclui-se que o critério de aceitação para os duplicados é de um erro relativo de $\pm 7\%$, correspondendo à linha de aviso.

Padrões de controlo

Através dos dados disponíveis relativamente aos padrões de controlo, P1 e P5 para o limite de quantificação e para a gama de trabalho em estudo, estabeleceu-se um critério de aceitação para estes da seguinte forma:

Quadro 14 e 15 - Estudo dos padrões de controlo

P1	[As] (µg/l)	Abs	P5	[As] (µg/l)	Abs
	1,04	0,0561		5,05	0,2513
	1,09	0,0588		5,01	0,2494
	1,06	0,0645		5,05	0,2855
	1,08	0,0644		4,99	0,2823
	1,08	0,0642		4,88	0,247
	1,15	0,068		4,89	0,2477
	1,06	0,0632		4,93	0,2491
	1,10	0,0654		4,96	0,2505
	1,12	0,0666		4,90	0,2479
	1,08	0,0645		4,87	0,2465
	1,09	0,0646		4,9	0,2481
	1,08	0,0645		4,95	0,2501
	1,06	0,0633		4,85	0,246
				4,89	0,2476
Média	1,084	0,0637	Média	4,937	0,2535
D.p.	0,028	18,7	D.p.	0,066	0,01
CV%	2,6	4,9	CV%	1,3	5,1

Para o padrão 1, padrão de controlo com 1 µg As/l:

$CA = média \pm 2 * desv.padrao \leftrightarrow CA = 1,084 \pm 0,056$; o que permite adoptar um critério de aceitação de $\pm 5\%$.

Para o padrão 5, padrão de controlo com 5 µg As/l:

$CA = média \pm 2 * desv.padrao \leftrightarrow CA = 4,937 \pm 0,132$; o que permite adoptar um critério de aceitação de $\pm 3\%$.

Onde,

CA – Critério de aceitação.

Recuperações

Como já foi referido, foram fortificadas amostras com concentrações de arsénio conhecidas e estudadas as suas percentagens de recuperação. Assim estudou-se inicialmente a amostra 7, referente à Albufeira de S. Domingos e posteriormente estudou-se a amostra 2 referente a Valada.

Quadro 16 - Percentagens de recuperação

Amostra	% recuperação
7	111,5
7	106,0
7	115,5
2	92,0
2	99,0
2	98,0
2	104,8
2	91,5
Média	102,3
D.p.	8,707

Para o cálculo do critério de aceitação das recuperações utilizou-se novamente a fórmula,

$CA = média \pm (2 * desvio\ padrao)$, assim estimou-se um critério de aceitação em cerca de $\pm 15\%$.

7.10. Estimativa de cálculo da incerteza

A incerteza de medição define-se como um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando (quantidade particular submetida a medição). Pode ser entendida como um grau de dúvida inerente ao processo de medição no qual já não é mais possível a aplicação de correcções para que a mesma seja eliminada por completo, sendo a incerteza expandida, U , dada pela seguinte fórmula:

$$U = k * \sqrt{(u_{exact.}^2 + u_{prec.}^2)}$$

Onde,

u – É a incerteza padrão combinada;

k – corresponde ao factor de expansão, $k=2$ para um grau de confiança de 95%.

Nesta abordagem utilizou-se para o cálculo da componente da incerteza da exactidão os ensaios de recuperação e para o cálculo da componente da incerteza da precisão, ao nível do LQ o coeficiente de variação do padrão de controlo do LQ, ao nível da gama de trabalho as amplitudes relativas dos duplicados. Utilizou-se este critério, uma vez que é um critério válido e assim aproveitou-se o controlo de qualidade estudado e os dados disponíveis.

Poder-se-ia também fazer a estimativa da incerteza expandida através do desvio padrão de n participações em ensaios inter-laboratoriais e, alternativamente, fazer o cálculo da incerteza de exactidão com base na amplitude dos pares “valor de referência EIL”, “valor do laboratório” e combiná-lo com a componente incerteza da precisão utilizando o controlo de qualidade interno (duplicados, padrões de controlo).

$$u(\text{exactidão}) = \frac{\frac{\text{desvio padrão das recuperações}}{\text{média das recuperações}}}{\sqrt{n^{\circ} \text{ de ensaios de recuperação}}} = 0,0301.$$

$u(\text{precisão}) = \text{coeficiente de variação do padrão LQ} = 0,0260$, ao nível do LQ e,

$u(\text{precisão}) = \text{amplitude relativa média dos duplicados} = 0,0260$, na gama de trabalho. Assim,

$$U = 2 * \sqrt{0,0301^2 + 0,0260^2} = 0,0796, \text{ ou seja, a incerteza expandida é}$$

aproximadamente de 8%, tanto na gama de trabalho como a nível de LQ.

7.11. Análise temporal

Ao longo dos meses de 2010 em que decorreu o estudo, as amostras analisadas apresentaram as seguintes concentrações.

Quadro 17 - Resultados obtidos das diversas análises ao longo dos meses de estudo.

Mês Amostra	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Setembro
1	1				1		
2	2,7	2,1	2,4	2,3	2,5	2,6	3,2
3	1,4	1,3	1,1	1,1	1	1	1
4	1	1,2	2,1	2,6	3,8		3,1
5	1				1		
6	1				1		
7	2,1				2,5		
8	1				1		
9	1,8	1,3	1	1	1		1
10	1,3				1		
11	1,3				1		
12	1		1	1	1	1	1
13	2,1				2,7		
14	2,3				1		
15	1				1		
16	1,2				3,3		
17	1				2,3		
18	4,1	4,3	4,3	5,6	5,8	6,0	5,6
19	1				1		
20	1				1		
21	1				2,1		
22	1,6				2,0		
23	1,1				2,7		
24	1,2				1,5		
25		1	1	1	1	1,3	4,0
26	2,3				5,4		
27					1		
28	1				1,4		
29	1		1		1	1	
30	1,7						
31	1						
32	1,5	2,3	2,49	4,1	6,4	18,5	4,5
33	1,2				4,1		

Através da sintetização dos dados recolhidos (Anexo II), tentou-se estudar um pouco da variação temporal do arsénio.

(NOTA: Nas tabelas abaixo indicadas, todos os valores anteriores a Março de 2010, correspondem a valores obtidos por um laboratório subcontratado. E os valores em falta devem-se ao facto de não ter chegado amostra ao laboratório.)

Valada (Cartaxo)	[As] (µg/l)
Abr-06	0,5
Jul-06	6,1
Nov-06	0,5
Mar-07	3,2
Jul-07	4,6
Nov-07	4,7
Mar-08	2,4
Jul-08	3,6
Nov-08	3,4
Mar-09	1,7
Mar-10	2,7
Abr-10	2,1
Mai-10	2,4
Jun-10	2,3
Jul-10	2,5
Ago-10	2,6
Set-10	3,2
Média	2,9
Rin %	196,6
d.p.	1,4
CV%	49,7

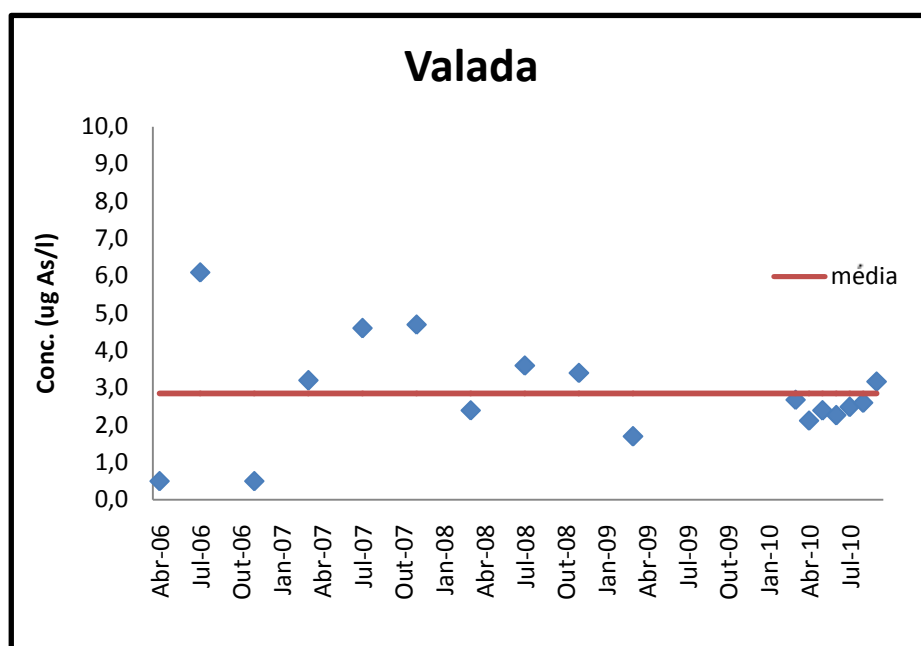


Figura 19 - Resultados obtidos relativamente à amostra 2

Alb. Castelo de Bode (Tomar)	[As] (µg/l)
Abr-06	0,5
Jul-06	0,5
Nov-06	0,5
Mar-07	2,7
Jul-07	3,1
Nov-07	1,5
Mar-08	1,2
Jul-08	0,5
Nov-08	0,5
Mar-09	0,5
Mar-10	1,4
Abr-10	1,3
Mai-10	1,1
Jun-10	1,1
Jul-10	0,5
Ago-10	0,5
Set-10	0,5
média	1,1
Rin %	248,7
d.p.	0,8
CV%	75,7

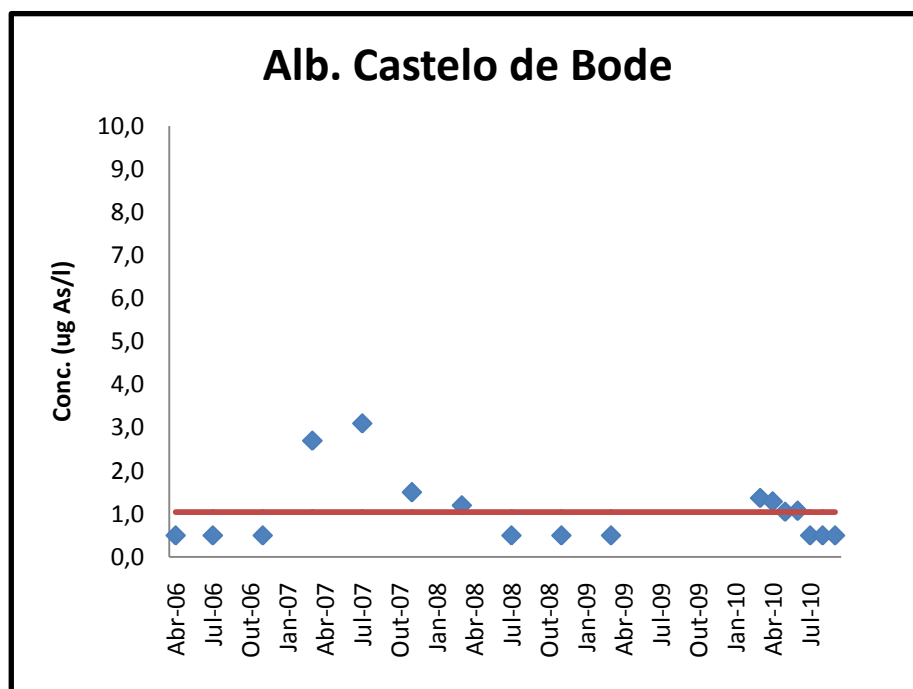


Figura 20 - Resultados obtidos relativamente à amostra 3.

Alb. Divor (Évora)	[As] (µg/l)
Mar-09	1,1
Mar-10	1,0
Abr-10	1,2
Mai-10	2,1
Jun-10	2,6
Jul-10	3,8
Set-10	3,1
média	2,1
Rin %	131,5
d.p.	1,10
CV%	51,6

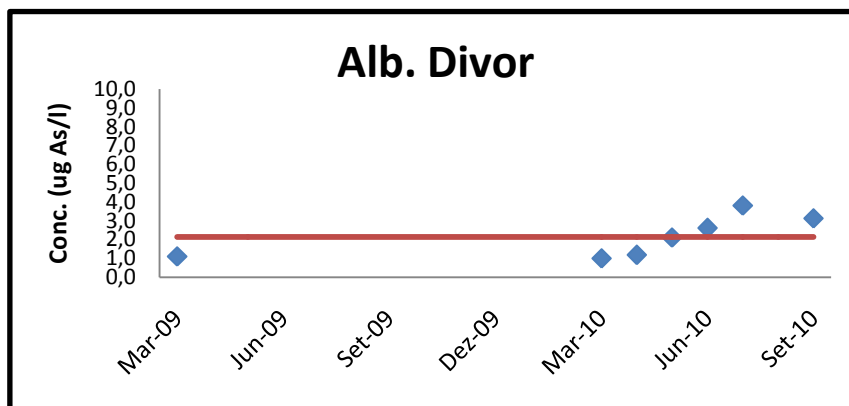


Figura 21 - Resultados obtidos relativamente à amostra 4.

Rio Fundeiro (Ferreira do Zêzere)	[As] (µg/l)
Abr-06	0,5
Jul-06	0,5
Nov-06	0,5
Mar-07	1,9
Jul-07	0,5
Nov-07	1,2
Mar-08	0,5
Jul-08	0,5
Nov-08	1,0
Mar-09	0,5
Mar-10	1,8
Abr-10	1,3
Mai-10	0,5
Jun-10	0,5
Jul-10	0,5
Set-10	0,5
média	0,8
Rin %	175,5
d.p.	0,50
CV%	62,8

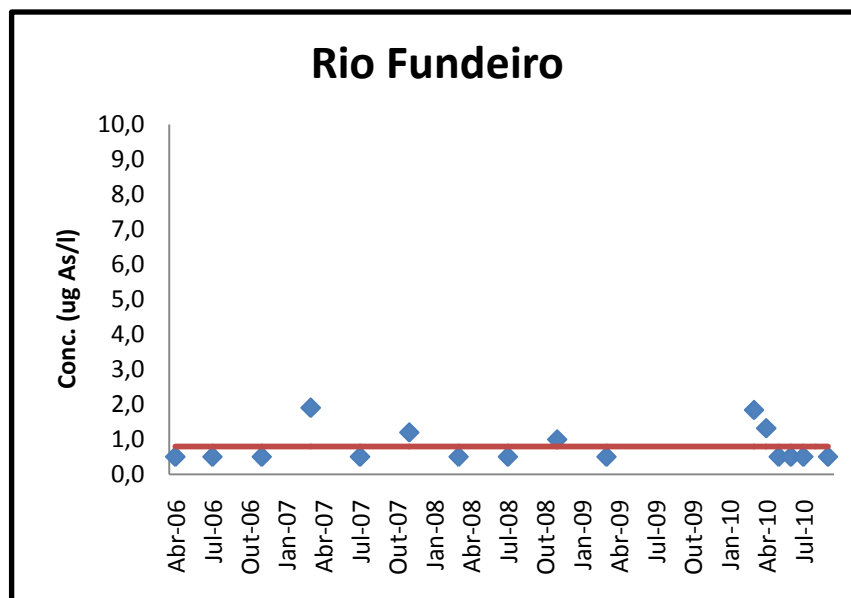


Figura 22 - Resultados obtidos relativamente à amostra 9.

Alge (Santarém)	[As] (µg/l)
Mar-09	0,5
Mar-10	0,5
Mai-10	0,5
Jun-10	0,5
Jul-10	0,5
Ago-10	0,5
Set-10	0,5
média	0,5
Rin %	0,0
d.p.	0,00
CV%	0,0

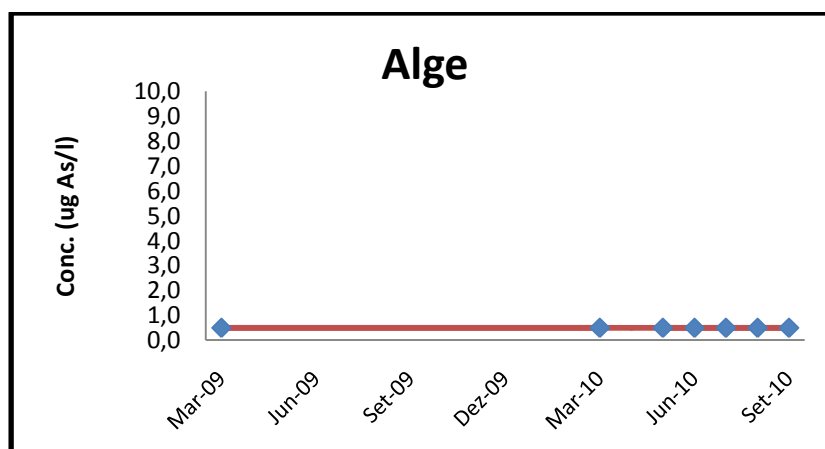


Figura 23 - Resultados obtidos relativamente à amostra 12

Póvoa e Meadas (Portalegre)	[As] (µg/l)
Mar-09	4,8
Mar-10	4,1
Abr-10	4,3
Mai-10	4,3
Jun-10	5,6
Jul-10	5,8
Ago-10	6,0
Set-10	5,6
média	5,1
Rin %	37,6
d.p.	0,77
CV%	15,2

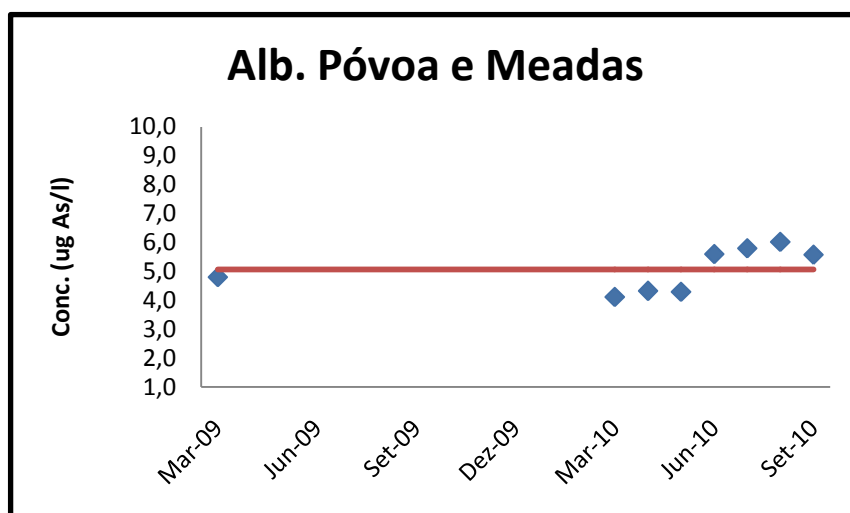


Figura 24 - Resultados obtidos relativamente à amostra 18.

Alb. St. Luzia (Pampilhosa da Serra)	[As] (µg/l)
Mar-09	0,5
Mar-10	0,5
Mai-10	0,5
Jun-10	0,5
Jul-10	0,5
Ago-10	0,5
média	0,5
Rin %	0,0
d.p.	0,00
CV%	0,0

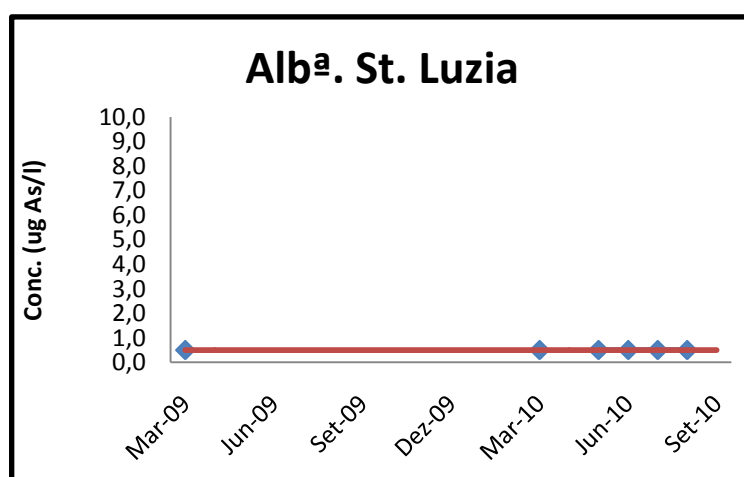


Figura 25 - Resultados obtidos relativamente à amostra 29.

Albª. Cova do Viriato (Covilhã)	[As] (µg/l)
Mar-09	0,5
Abr-10	0,5
Mai-10	0,5
Jun-10	0,5
Jul-10	0,5
Ago-10	1,3
média	0,6
Rin %	126,3
d.p.	0,33
CV%	51,6

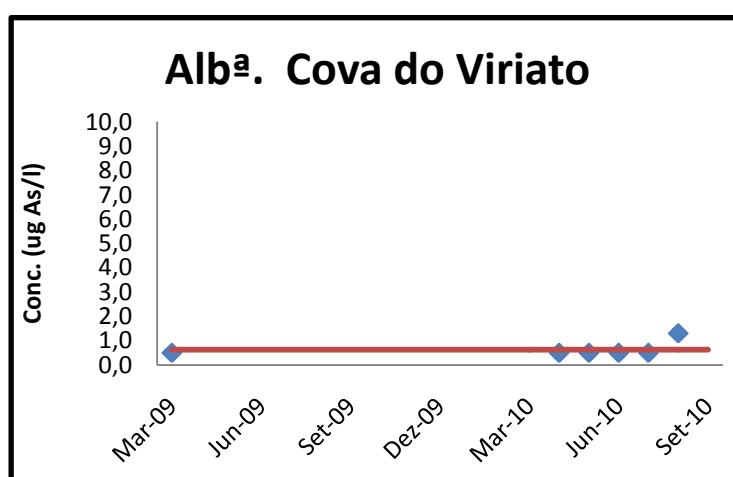


Figura 26 - Resultados obtidos relativamente à amostra 25.

Pt. Meimoa (Penamacor)	[As] (µg/l)
Mar-10	1,5
Abr-10	2,3
Mai-10	2,5
Jun-10	4,1
Jul-10	6,4
Set-10	4,5
média	3,5
Rin %	139,9
d.p.	1,81
CV%	51,3

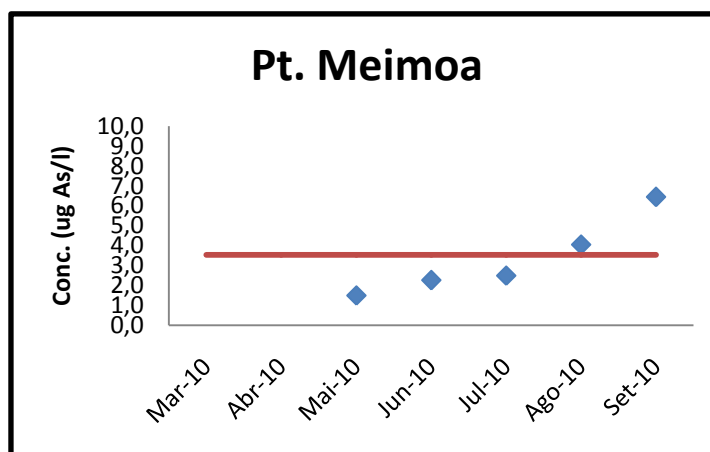


Figura 27 - Resultados obtidos relativamente à amostra 32.

Como se pode observar pela análise dos gráficos, não há casos de incumprimento do limite paramétrico de 10µg/l, definido pelo Decreto-lei nº306/2007, uma vez que as águas analisadas são águas para consumo humano.

Podem-se observar algumas variações que são maioritariamente devidas a diminuições de caudal do local de amostragem, no caso dos rios e a possíveis diluições por parte de chuvas no caso das albufeiras. Há hipóteses de causas que só poderiam ser confirmadas com o decorrer do estudo, como a diluição por parte da chuva ou mesmo a possíveis descargas industriais ou poluição agrícola.

Validação do método

A validação do método foi confirmada, como já foi referido, por comparação entre os resultados obtidos na análise das amostras e os resultados obtidos num outro laboratório, acreditado para esta metodologia analítica.

Quadro 18 - Comparação de resultados obtidos com os de um laboratório externo.

	Março			Julho		
	LAB externo	ARH	Rin%	LAB externo	ARH	Rin%
1	1	1	0,00	1	1	0,00
2		2,7		2,3	2,5	7,93
3		1,4		1	1	0,00
4	1,1	1,0	9,27	3,7	3,8	2,93
5		1		1	1	0,00
6		1		1	1	0,00
7		2,1		2,5	2,5	0,80
8	1	1	0,00	1	1	0,00
9	1,7	1,8	8,09	1	1	0,00
10	1,3	1,3	0,77	1	1	0,00
11	1,2	1,3	6,19	1	1	0,00
12	1,0	1	0,00	1	1	0,00
13	2,1	2,1	0,48	2,9	2,7	8,26
14	2,3	2,3	0,00	1	1	0,00
15		1		1	1	0,00
16		1,2		3,6	3,3	8,39
17		1		2,3	2,3	0,87
18		4,1		5,6	5,8	3,51
19		1			1	
20	1,0	1	0,00	1	1	0,00
21	1,0	1	0,00	2,1	2,1	0,48
22	2,0	1,6	20,08	1,9	2,0	4,12
23	1,0	1,1	5,35	2,6	2,7	3,77
24	1,2	1,2	3,39	1,4	1,5	7,56
25	1,0			1	1	0,00
26	2,3	2,3	0,72	5,5	5,4	2,02
27	1,0			1	1	0,00
28	1,1	1	9,52	1,5	1,4	10,53
29	1,0	1	0,00	1	1	0,00
30		1,7				
31	1,0	1	0,00			
32	1,6	1,5	6,45	6,4	6,4	0,62
33	1,3	1,2	7,58	4,1	4,1	0,24

Onde,

Rin(%) – É a amplitude relativa média e é dado por:

$$Rin(\%) = \frac{\text{valor maior} - \text{valor menor}}{\text{valor médio}} * 100$$

A tabela abaixo, apresenta o resumo dos resultados obtidos, nas análises efectuadas, nos meses de Março e Julho correspondendo a duas, das três análises exigidas no ano. Como tal, foi feita a regressão linear entre todos os valores dos dois laboratórios, onde se pode concluir que não há diferenças significativas entre eles, ao longo da gama de trabalho pois a ordenada na origem contém o zero e o declive contém o um. Pode-se assim afirmar que o método está validado.

Quadro 19 - Regressão linear entre os resultados obtidos e os de um laboratório acreditado.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,997
Quadrado de R	0,994
Quadrado de R ajustado	0,994
Erro-padrão	0,100
Observações	51

	Coeficientes	Erro-padrão	Stat t	valor P	Inferior 95%	Superior 95,0%	
Interceptar	-0,012	0,0242	-0,508	0,614	-0,061	0,036	contém o zero
Variável X 1	1,002	0,0110	91,18	2,34E-56	0,981	1,025	contém o um

Outra das formas de validar o método é pela participação em exercícios interlaboratoriais.

O primeiro ensaio realizado correspondeu a um ensaio da Aquacheck, relativo a águas de consumo, em Julho de 2010.

Quadro 20 - Ensaio interlaboratorial Aquacheck

Resultado ARH Ensaio1	Resultado entidade responsável	z-score
23	22	0,7

Onde,

z-score é dado por:

$$Z - score = \frac{x_{laboratório} - x_{entidade responsável}}{desvio padrão_{referência}}$$

Sendo,

$x_{laboratório}$ – O resultado obtido no laboratório

$x_{entidade\ responsável}$ – O resultado da entidade responsável.

O valor de referência do ensaio interlaboratorial, fornecido pela entidade responsável para tal, foi de 22 µg/l, o que dá um z-score de 0,7. É um valor satisfatório uma vez que está no intervalo de z-score aceites $([-2;2])$.

O segundo ensaio foi efectuado com uma amostra da Relacre, relativo a águas de consumo do mês de Maio de 2010.

Quadro 21 - Ensaio interlaboratorial Relacre

Resultado ARH Ensaio2	Resultado entidade responsável	z-score
9,6	10,2	-0,42

Para este ensaio o valor de referência fornecido pela entidade responsável foi de 10,2 µg/l, resultando um z-score de -0,42. Mais uma vez é um valor satisfatório uma vez que está no intervalo de z-score aceites $([-2;2])$.

Foi efectuado mais um estudo interlaboratorial, também da Relacre mas relativo a águas residuais, mas o resultado para comparação, não ficou disponível até à data de entrega deste trabalho.

Pela análise dos z-scores obtidos, conclui-se que o método está também validado por esta via.

8. Conclusões e perspectivas futuras

De forma a garantir a boa qualidade da água, é necessária uma monitorização eficaz e frequente, de modo a certificar que ao ser consumida, a água não traz riscos para a saúde pública.

Neste estudo pretendeu-se verificar se os valores de arsénio, nas águas analisadas, se encontravam abaixo do valor recomendado pela OMS e imposto pelo Decreto-Lei 306/2007. Neste contexto, foram efectuadas análises a várias amostras de água, de vários pontos de amostragem da rede de monitorização da bacia hidrográfica do Tejo e bacias das ribeiras do Oeste, por forma a determinar e quantificar a presença de arsénio. O método utilizado foi o de espectrofotometria de absorção atómica com geração de hidretos, sendo também objectivo do estudo a validação do método.

A validação do método foi concretizada com sucesso, tanto pela comparação entre os resultados obtidos com os resultados obtidos num laboratório acreditado para a técnica em causa, como pela elaboração de ensaios interlaboratoriais. Os dados recolhidos para comparação com o outro laboratório corresponderam a dois meses diferentes de análises, uma vez que a legislação para este caso só exige que sejam efectuadas análises trianuais e a duração do estudo coincidiu com dois dos meses em que foi efectuada amostragem. Pela regressão linear, feita com base nos dados recolhidos nesses meses, conclui-se que não há diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos dois laboratórios.

Nos restantes meses, na ausência do estudo comparativo, continuaram-se a analisar as amostras que davam entrada no laboratório de forma a tentar juntar um maior número de resultados com o fim de estudar a sua variação temporal.

Os resultados obtidos permitem-nos concluir que, relativamente aos pontos de amostragem em estudo, não há motivos para preocupação, uma vez que ao longo dos meses não houve nenhum resultado superior ao valor paramétrico.

Relativamente à participação em ensaios interlaboratoriais, durante a fase de estudo só foi possível a realização de três ensaios, não estando ainda disponíveis os resultados do último. Com base nos outros dois ensaios realizados conclui-se que ambos apresentaram valores de z-score satisfatório. Sendo esta mais uma forma de validação do método.

O manual de métodos analíticos relativo a esta técnica foi criado de raiz e estudado de modo a garantir resultados credíveis e verídicos. Para tal foram feitos inicialmente vários ensaios, de

modo a estabelecer diversos critérios de aceitação que definissem um plano de trabalho que nos permitisse obter resultados fidedignos.

Por limitação de tempo, como já foi referido anteriormente, não foi possível fazer uma análise temporal mais aprofundada.

Numa perspectiva futura, se o método de análise fosse implementado, poderiam ser elaboradas cartas de controlo com um maior conjunto de resultados obtidos por forma a verificar se o processo está estatisticamente controlado. Era também muito interessante incidir o estudo sobre as águas subterrâneas.

9. Bibliografia

1. Abreu, M.M., Santos E.S., Magalhães M.C.F. e Nabais C., s.d., *Fases portadoras do arsénio em solos da área mineira de São Domingos e em solos não contaminados do Pomarão e Serra do Caldeirão*, REVISTA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, [155 - 169].
2. Agência protecção do ambiente dos Estados Unidos, 2000, *Arsenic Occurrence In Public Drinking Water Supplies*.
3. Anjos V., 2006, *Especiação De Cobre E Arsênio No Complexo Estuarino Da Baía De Paranaguá*.
4. APRH Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, s.d., *Águas Subterrâneas*.
5. ARH-Administração da Região Hidrográfica do Tejo, I.P. , 2009, *O Bom Estado das massas de água e a actividade agrícola*.
6. ARH- Administração da Região Hidrográfica do Tejo, I.P. , 2010, *Aquíferos das Bacias Hidrográficas do Rio Tejo e das Ribeiras do Oeste*, 1ª Edição.
7. Ávila, P., *Contaminação de solos por metais pesados: Implicações no ambiente e saúde*, 2007, INETI.
8. BANK WORLD e PROGRAM WATER AND SANITATION, 2005, *Arsenic contamination in Asia*.
9. Barra, C., Abrão, R. e Guardia, M. , 1999, *Especiação de Arsênio - Uma revisão*, Química Nova, [57 - 70].
10. Bleiwas, D. , 2000, *Arsenic and Old Waste*, US Geological Survey.
11. Borges, E., Nardy, A. e Malagutti, M. , 2005, *Determinação De Arsênio, Antimônio E Bismuto Em Rochas Por Espectrometria De Emissão Óptica Com Fonte De Plasma Acoplado Indutivamente (Icp-Oes) E Geração De Hidretos*, Geociências.
12. Calabrese, E., Canada, A. e Sacco, C. , 1985, *Trace Elements And Public Health*, Further.
13. Chasteen T. , 2000, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy*.
14. Chaudhury N., Asadullah M. , 2008, *Arsenic Contamination and Cognitive Achievement of Children*, The World Bank South Asia Region Human Development Unit.

15. Chou, C. e Rosa, C., 2003, *Case studies – Arsenic. International Journal of Hygiene and Environmental Health*.206, [381-386].
16. Church, T. e Scudlark, J., 1998, *Trace metals in estuaries: a Delaware Bay synthesis. Metals in surgace waters*.
17. Coelho, N. e Baccan, N., 2004, *Determinação de ultratraços de selênio em urina por geração de hidretos e espectrometria de absorção atômica em fluxo*. ECLÉTICA.
18. Correia, C., Gonçalves, R., Azevedo, M., Vieira, M., Campos, R., 2010, *Determination of total arsenic in seawater by hydride generation atomic fluorescence spectrometry*.
19. Duarte, F. , 2006, *Determinação de espécies de arsénio por LC-ICP-MS*.
20. Eaton, A., D., Clesceri, L. S., Rise, E. W., Greenberg, A. E. , 2005, *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, 21ª Edição.
21. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, 2008, *Relatório Anual Do Sector De Águas E Resíduos Em Portugal*, Sumário executivo.
22. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, 2008, *Relatório Anual Do Sector De Águas E Resíduos Em Portugal*, Volume 1 – Caracterização geral do sector.
23. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, 2008, *Relatório Anual Do Sector De Águas E Resíduos Em Portugal*, Volume 4 – Controlo da qualidade da água para consumo humano.
24. Esteves, C., 2009, *Influência De Aditivos Em Solos Contaminados*, ISA.
25. Fazal, A. e Kawachi, T., 2001, *Extent And Severity Of Groundwater Arsenic Contamination In Bangladesh*, 3ª Edição, Vol. 26.
26. Fernández, F., s.d., *La Mina De Wolframio De Panasqueira (Portugal)*.
27. Ferreira, M., 2002, *Determinação De As (III) E As (V) Em Águas Naturais Por Voltametria De Redissolução Catódica Com Onda Quadrada Com O Eléctrodo De Mercúrio De Gota Suspensa*.
28. Figueiredo, B., Capitani, E. e Gitahy, L., s.d., *Exposição Humana à Contaminação Por Chumbo E Arsênio No Vale Do Ribeira*.

29. Fragoso, A., 2004, *Água de Abastecimento Público Contaminada com Arsénio em Alfândega da Fé e Vila Flor, Público*.
30. Gardeal I. , s.d., *O Arsénio Como Herança*, Unicamp.
31. Gomez-Caminero, A., Howe, P., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D., Moore, M., Ng, J. , 2001, *Arsenic And Arsenic Compounds*, World Health Organization.
32. Gonçalves, J. e Pereira, M., s.d., *O ARSÉNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE OURO PRETO*.
33. Handbook Pollution Prevention and Abatement, 1998, *ARSENIC*, WORLD BANK GROUP.
34. Haque, A., Thwe, H., Jayasuriya, H., Hossian, M., Rahman, M., Harun-ur-Rashid, M., Matsumura, K., 2007, *Groundwater Arsenic Contamination: Food Safety and Human Health Hazards in Bangladesh*.
35. Heikens A., 2006, *Arsenic contamination of irrigation water, soil and crops in Bangladesh: Risk implications for sustainable agriculture and food safety in Asia*, FAO.
36. Hergenreder R., s.d., *Determination of Arsenic in Drinking Water*, EPA Method 200.9 Using THGA Graphite Furnace Atomic Absorption, Perkin Elmer.
37. Hossain M., 2005, *Arsenic contamination in Bangladesh—An overview*, Agriculture, Ecosystems & Environment.113: [1-16].
38. Jain C. e Ali I., 2000, *Arsenic: Occurrence, Toxicity And Speciation Techniques*, Water Res. Vol.34, nº 17, PERGAMON. [4304- 4312].
39. Johnston R., Heijnen H. e Wurzel P., 2001, *Safe Water Technology*.
40. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, DIRECTIVA 2000/60/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO, 23 Outubro 2000.
41. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, DIRECTIVA 98/83/CE DO CONSELHO, 3 de Novembro de 1998.
42. Junior A., 2008, *Determinação De Selênio Em Água Subterrânea Utilizando A Espectrometria De Absorção Atômica Com Atomização Eletrotérmica Em Forno De Grafita (Gfaas) E Geração De Hidretos (HGAAS)*.
43. Karim M., 1999, *Arsenic In Groundwater And Health Problems In Bangladesh*.

44. Kemper K. e Minnatullah K., 2005, *Arsenic Contamination of Groundwater in South and East Asian Countries*, Towards a more effective operational response.
45. LNEC, Laboratório Nacional de Engenharia Civil e ISA, Instituto Superior de Agronomia, 2001, *Programa Nacional Para O Uso Eficiente Da Água*, Ministério Do Ambiente E Do Ordenamento Do Território; Instituto Da Água.
46. Lopes, I., B., Figueiredo, J., Enzweiler, M., Vendemiatto, s.d., *Chumbo e Arsênio nos Sedimentos do Rio Ribeira de Iguape*.
47. Machado, L., Giné, M. e Jacintho, A., 1999, *Geração Eletroquímica Do Hidreto De Selênio Em Sistema De Injeção Em Fluxo Com Detecção Por Espectrometria De Absorção Atômica Com Chama Ar-Glp*, Química Nova.
48. Mandal, B. e Suzuki, K., 2002, *Arsenic round the world: a review*. Talanta. 58: [201-235].
49. Mantovani D., 2005, *Contaminantes Inorgânicos Na Cadeia Produtiva Do Pescado*.
50. Masce F., s.d., *Arsenic Contamination in South-east Asia Region: TECHNOLOGIES FOR ARSENIC MITIGATION*.
51. Midões, C. e Fernandes, J., s.d., *Hidrogeologia: Água Subterrânea, Conhecer para Proteger e Preservar*, Programa Ciência Viva.
52. Morgada, M. E., Mateu, M., Bundschuh, J., Litter, M. I., *Arsenic in the Iberoamerican region. The IBEROARSEN Network and a possible economic solution for arsenic removal in isolated rural zones*, GEOTIC.
53. Morgan, A., 2001, *Exposure And Health Effects*, United States Environmental Protection Agency.
54. Novais, N., Pereira, M., Patinha, C. e Silva, E., 2008, *Contamination factors of the groundwater of the Ervedosa region (NE Portugal)*, *Geosciences On-line Journal*, 7ª Edição, Vol. 5.
55. O Primeiro de Janeiro, 2007, *Minas Reconvertidas*.
56. Oliveira, A., 2004, *Estudo da absorção de arsênio (III) em gibbsita*.
57. Paul B., 2004, *Arsenic contamination awareness among the rural residents in Bangladesh*, Social Science & Medicine. 59: [1741-1755].

58. *PEAASAR II – Plano Estratégico de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais 2007 – 2013*, 1ª edição, 2007, Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
59. Perkin Elmer, *Atomic Absorption Spectroscopy Analytical Methods*.
60. Perkin Elmer, *Flow injection Mercury/Hydride Analyses Recommended Analytical Conditions and General Information*.
61. Perkin Elmer, *Hardware Guide Atomic Absorption Spectrometer Analyst 100/300*.
62. Perkin Elmer, *Software Guide Atomic Absorption Spectroscopy AA Win Lab 3.2.*
63. Perkin Elmer, *Setting Up and Performing Analyses*.
64. Perkin Elmer, *Pump Module Series Description and Maintenance*.
65. Perkin Elmer, *Installation and System Description*.
66. Perkin Elmer, *Autosampler for Atomic Spectroscopy AS90 – Installation, Maintenance and System Description*.
67. Pratas, J., Prasad, M., H., Freitas, Condea, L., 2004, *Plants growing in abandoned mines of Portugal are useful for biogeochemical exploration of arsenic, antimony, tungsten and mine reclamation*.
68. *Recomendação IRAR n.º 04/2005: Controlo do arsénio na água para consumo humano*, 2005, IRAR.
69. *Relatório do Estado do Ambiente 2003*, 2005, Instituto do Ambiente.
70. Rodrigues, R., Quadrado, F., Lopes, A. , 2008, *A qualidade da água em Portugal*, INAG. Geológica de Portugal; Revista Electrónica de Ciências da Terra, 5ª Edição, Vol. 5.
71. Rodrigues R., 2010, *Poluição da Água pelo Arsénio*, Aberta.
72. Safiuddin e Karim M., 2001, *Groundwater Arsenic Contamination In Bangladesh: Causes, Effects And Remediation*.
73. Sakuma A. , 2004, *Avaliação Da Exposição Humana Ao Arsénio No Alto Vale Do Ribeira*, Brasil.

74. Scarpelli W., *ARSÊNIO, Alerta de perigo*, Grupo Figueira da Glete.
75. Shimadzu, *Análise de metais utilizando HVG-ICP-AES*.
76. Smedley, P. e Kinniburgh, D., *Source and behaviour of arsenic in natural waters*.
77. Sperling E., 2002, *Considerações Sobre o Problema do Arsénio em Águas de Abastecimento*, Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.
78. Standard International, 1990, ISO 8466- *Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics*.
79. Stedje G., 2000, *Proposed Arsenic in Drinking Water Rule Regulatory Impact Analysis*.
80. Struckmeier, W., Rubin, Y., Jones, J., 2007, *Água subterrânea - reservatório para um planeta com sede?*, Planeta Terra.
81. Talbi A., *An Overview of Current Operational Responses to the Arsenic Issue in South and East Asia*.
82. Wallenstein, *A importância da Água pré condição para a vida*.

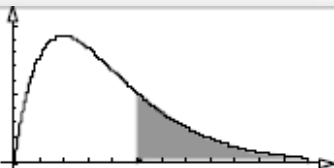
9.1. Endereços electrónicos consultados

83. *Arsenic In Groundwater Of South & East Asia*, www.worldbank.org/gwmate. Consultado a 20 de Março de 2010.
84. *Arsénio*, www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/arsenio, Faculdade de Farmácia, 2004. Consultado a 23 de Abril de 2010.
85. *Arsénio em excesso na água de quatro concelhos pode causar cancro*, <http://quiosque.aeiou.pt/gen.pl?p=stories&op=view&fokey=ae.stories/7440>. Consultado a 30 de Junho de 2010.
86. *Bebés de mães que beberam água com arsénio têm maior risco de cancro*, http://portal.alert-online.com/noticias_de_saude, PLoS Genetics, 06 de Dezembro de 2007. Consultado a 22 de Maio de 2010.
87. Calvert, J., *Arsenic*. <http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/arsenic.htm>, 27 de Fevereiro de 2004. Consultado a 3 de Junho de 2010.
88. Cardona, F., *Concentração de detritos preocupante*, www.oprimeirodejaneiro.pt, 20 de Junho de 2006. Consultado a 29 de Junho de 2010.
89. Cerdeira, S., *Intoxicacao em massa no Bangladesh agua contaminada com arsénio*, <http://www.ionline.pt/conteudo/16362>, 03 de Agosto de 2009. Consultado a 22 de Maio de 2010.
90. Dani, S., *Quando, como e por que o arsénio acumula no organismo e causa doenças e morte*, <http://alertaparacatu.blogspot.com/2009/07/quando-como-e-por-que-o-arsenio-acumula.html>, 13 de 07 de 2009. Consultado a 22 de Maio de 2010.
91. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, <http://www.ersar.pt/>. Consultado a 22 de Junho de 2010.
92. *Fundão tem um «cancro» escondido*, www.kaminhos.com/artigo.aspx?id=4537&seccao=1. Consultado a 30 de Junho de 2010.

93. Manteigas, *Arsénio na água para consumo humano*,
<http://saudeambiental.net/2007/11/arsenio-na-agua-para-consumo-humano.html>, 26
de 11 de 2007. Consultado a 22 de Maio de 2010.
94. *Métabolisme de l'arsenic chez les procaryotes*,
http://coursenligne.ustrasbg.fr/depotcel/DepotCel/279/Arsenic_web/Cycle_As.jpg,
Consultado a 05/03/2010.
95. *Morte a céu aberto*, <http://www2.kaminhos.com/artigo.aspx?id=4538&seccao=0>.
Consultado a 30 de Junho de 2010.
96. Pinto E., *Vilares continua a beber água contaminada da rede*, www.jn.sapo.pt, Jornal
de Notícias, 7 de Novembro de 2004. Consultado a 27 de Maio de 2010.
97. *Polite dissent*, <http://politedissent.com/images/aug08/mees.jpg>. Consultado a 21 de
Agosto de 2010
98. Propriedades físico-químicas del arsénico.
[http://www.xtec.cat/~gjimene2/llicencia/students/bscw.gmd.de_bscw_bscw.cgi_d403
24900-2_____propiedades.html](http://www.xtec.cat/~gjimene2/llicencia/students/bscw.gmd.de_bscw_bscw.cgi_d40324900-2_____propiedades.html), consultado a 7 de Maio de 2010.
99. *Salvarsan*, <http://allaboutarsenic.files.wordpress.com/>. Consultado a 21 de Agosto de
2010
100. *Tabela Periódica*,
http://www.tabela.oxigenio.com/nao_metais/elemento_quimico_arsenio.htm.
Consultado a 30 de Abril de 2010.
101. Zangrand S., *Arsenico - Voce Pode Se Envenenar "Acidentalmente"*,
http://agadeshe.blogspot.com/2009_11_01_archive.html. Consultado a 22 de Maio de
2010.

Anexos

Anexo I – Tabela da da distribuição F de Snedecor

<div> <div>1%</div> <div> Distribuição F de Snedecor $\alpha = 0,01$ </div> <div>  </div> </div>										
gl denominador	gl/numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4052,2	4999,3	5403,5	5624,3	5764,0	5859,0	5928,3	5981,0	6022,4	6055,9
2	98,50	99,00	99,16	99,25	99,30	99,33	99,36	99,38	99,39	99,40
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69
17	8,40	6,11	5,19	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26
23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,85	3,63	3,46	3,32	3,22	3,13
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56	3,39	3,26	3,15	3,06
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03
29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,33	3,20	3,09	3,00
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98

Anexo II – Tabelas relativas à análise dos resultados obtidos

Quadro 22 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 1

Alb. Rio da Mula (Cascais)				
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,29	0,0221
PR(27/07)				

Quadro 23 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 2.

Valada (Cartaxo)																								
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs					
Março	26/03	25/03	2,61	0,1405	Abril	13/04	12/04	2,12	0,1030	Maio	10/05	05/05	2,32	0,1429	Junho	22/06	21/06	2,34	0,1344					
PR (25/03)	31/03	30/03	2,65	0,1321	PR (12/04) PR (05/05)	06/05	05/05	2,13	0,1121	PR (05/05)	17/06	16/06	2,41	0,1383	PR (21/06)	22/06	21/06	2,19	0,1261					
	05/04	30/03	2,53	0,1521																				
	06/04	05/04	2,70	0,1467																				
	07/04	05/04	2,88	0,1529																				
PR (12/04)	13/04	12/04	2,89	0,1402	Maio*	17/06	16/06	2,45	0,1409	PR (21/06)	22/06	21/06	2,19	0,1261										
	13/04	12/04	2,51	0,1217																				
	média		2,68	0,1409	média					2,13					0,1076	média		2,39	0,1407	média		2,27	0,1303	
	Rin %		14,2	22,1	Rin %					0,5					8,5	Rin %		5,4	3,3	Rin %		6,6	6,4	
		d.p.	0,15	0,01			d.p.	0,01	0,01			d.p.	0,07	0,00			d.p.	0,11	0,01					
		CV%	5,7	7,9			CV%	0,3	6,0			CV%	2,8	1,6			CV%	4,7	4,5					

(Continuação) Valada (Cartaxo)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	2,49	0,1438	Agosto	22/09	21/09	2,7	0,1481	Setembro	22/09	21/09	3,17	0,1705
PR (27/07)					PR(21/09)					PR (21/09)				
					Agosto*	22/09	21/09	2,25	0,1258					
								média	2,475	0,1370				
								Rin %	18,2	16,3				
								d.p.	0,32	0,02				
								CV%	12,9	11,5				

Quadro 24 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 3

Alb. Castelo de Bode (Tomar)																			
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	13/04	12/04	1,34	0,0658	Abril	13/04	12/04	1,25	0,0614	Maio	10/05	05/05	1,05	0,0705	Junho	22/06	21/06	1,07	0,0644
PR (12/04)					PR (12/04)					PR (05/05)					PR (21/06)				
					PR (05/05)	06/05	05/05	1,32	0,0716										
							média	1,29	0,0665										
							Rin %	5,4	15,3										
							d.p.	0,05	0,01										
							CV%	3,9	10,8										

(Continuação) Alb. Castelo de Bode (Tomar)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,93	0,0572	Agosto	22/09	21/09	0,89	0,0538	Setembro	22/09	21/09	0,93	0,0557
PR (27/07)					PR (21/09)					PR (21/09)				

Quadro 25 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 4.

Alb. Divor (Portalegre)																			
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	13/04	12/04	0,93	0,0457	Abril	13/04	12/04	1,18	0,0581	Maió	17/06	16/06	2,11	0,1218	Junho	22/06	21/06	2,61	0,1493
PR(12/04)					PR(12/04)					PR(16/06)					PR (21/06)				

(Continuação) Alb. Divor (Portalegre)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs					
Julho	28/07	27/07	3,81	0,2169					
PR(27/07)									
Setembro	22/09	21/09	3,13	0,1686					
					PR(21/09)				

Quadro 26 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 5.

Chiqueda (Alcobaça)				
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,04	0,008
PR(27/07)				
Julho *	28/07	27/07	0,04	0,0083
PR(27/07)		média	0,04	0,0082
		Rin %	0,0	3,7
		d.p.	0,00	0,00
		CV%	0,0	2,6

Quadro 27 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 6.

Paredes de Vitória (Alcobaça)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	26/03	25/03	0,87	0,0497	Julho	28/07	27/07	0,57	0,0376
PR(25/03)			0,88	0,0495	PR(27/07)				
	31/03	30/03	0,92	0,0479					
	05/04	30/03	0,76	0,0486					
	06/04	05/04	0,89	0,0513					
	07/04	05/04	0,92	0,0508					
	13/04	12/04	0,99	0,0488					
		média	0,89	0,0495					
		Rin %	25,8	6,9					
		d.p.	0,07	0,00					
		CV%	7,8	2,4					

Quadro 28 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 7.

Alb. S. Domingos (Peniche)											
Amostra		Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra		Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março		23/03	22/03	2,12	0,1139	Julho		28/07	27/07	2,52	0,1454
PR(22/03)		24/03	22/03	2,11	0,1298	PR(27/07)					
		24/03	23/03	1,99	0,1133						
		25/03	22/03	2,08	0,1177						
		25/03	23/03	2,05	0,1182						
		26/03	25/03	2,22	0,1235						
		31/03	30/03	2,11	0,1058						
		05/04	30/03	1,86	0,1150						
		06/04	05/04	2,05	0,1132						
		07/04	05/04	2,14	0,1147						
PR(05/04)		06/04	05/04	1,88	0,1044						
		07/04	05/04	2,11	0,1127						
		13/04	12/04	2,23	0,1084						
				média	2,07						
			Rin %	17,8	22,2						
			d.p.	0,11	0,01						
			CV%	5,4	6,0						

Quadro 29 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 8.

Alb. do Negrelinho (Abrantes)				
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,7	0,0444
PR(27/07)				

Quadro 30 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 9.

Rio Fundeiro (Ferreira do Zêzere)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	13/04	12/04	1,74	0,0850	Abril	13/04	12/04	1,32	0,0649	Maio	10/05	05/05	0,89	0,0603
PR(12/04)					PR(12/04)	06/05	05/05	1,32	0,0718	PR(05/05)	17/06	16/06	1,01	0,0599
							média	1,32	0,0684			média	0,95	0,0601
							Rin %	0,0	10,1			Rin %	12,6	0,7
							d.p.	0,00	0,00			d.p.	0,08	0,00
							CV%	0,0	7,1			CV%	8,9	0,5

(Continuação) Rio Fundeiro (Ferreira do Zêzere)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Junho	22/06	21/06	0,32	0,0227	Julho	28/07	27/07	0,39	0,0275	Setembro	22/9	21/09	0,88	0,0528
PR (21/06)					PR(27/07)					PR(21/09)				

Quadro 31 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 10.

Colmeal (Abrantes)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	31/03	30/03	1,32	0,0674	Julho	28/07	27/07	0,59	0,0388
PR(30/03)	05/04	30/03	1,21	0,0762	PR(27/07)				
	06/04	05/04	1,40	0,0788					
		média	1,31	0,0741					
		Rin %	14,5	15,4					
		d.p.	0,10	0,01					
		CV%	7,3	8,1					

Quadro 32 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 11.

Cabeça Gorda (Abrantes)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	31/03	30/03	1,27	0,0650	Julho	28/07	27/07	0,7	0,0448
PR(30/03)	05/04	30/03	1,20	0,0759	PR(27/07)				
	06/04	05/04	1,36	0,0768					
		média	1,28	0,0726					
		Rin %	12,5	16,3					
		d.p.	0,08	0,01					
		CV%	6,3	9,1					

Quadro 33 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 12.

Alge (Santarém)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Abril	06/04	05/04	0,09	0,0053	Maio	17/06	16/06	0,11	0,0091	Junho	22/06	21/06	0,07	0,0092
PR(05/04)					PR(16/06)					PR (21/06)				

(Continuação) Alge (Santarém)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,09	0,0108	Agosto	22/09	21/09	0,18	0,0112	Setembro	22/09	21/09	0,16	0,0102
PR(27/07)					PR(21/09)					PR(21/09)				

Quadro 34 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 13.

Alb. Cabril (Santarém)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	06/04	05/04	1,98	0,1097	Julho	28/07	27/07	2,67	0,1535
PR(05/04)	07/04	05/04	2,24	0,1195	PR(27/07)				

Quadro 35 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 14.

Zaboeira (Santarém)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	31/03	30/03	2,28	0,1141	Julho	28/07	27/07	0,32	0,0238
PR(30/03)	05/04	30/03	2,16	0,1319	PR(27/07)				
	06/04	05/04	2,51	0,1371					
		média	2,32	0,1277					
		Rin %	15,1	18,0					
		d.p.	0,18	0,01					
		CV%	7,7	9,4					

Quadro 36 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 15.

Alb. Apartadura (Portalegre)				
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,12	0,0126
PR(27/07)				

Quadro 37 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 16.

Alb. Gáfete (Portalegre)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	26/03	25/03	1,19	0,0662	Julho	28/07	27/07	3,31	0,1889
PR(25/3)			1,16	0,0647	PR(27/07)				
	31/03	30/03	1,18	0,0604					
	05/04	30/03	1,00	0,0634					
	06/04	05/04	1,14	0,0649					
	07/04	05/04	1,16	0,0636					
	13/04	12/04	1,23	0,0604					
		média	1,15	0,0634					
		Rin %	20,0	9,2					
		d.p.	0,073	0,00					
		CV%	6,3	3,5					

Quadro 38 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 17.

Alb. do Crato (Portalegre)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	24/03	23/03	0,56	0,0315	Julho	28/07	27/07	2,32	0,1341
PR(23/03)			0,56	0,0316	PR(27/07)				
	25/03	23/03	0,61	0,0400					
	26/03	25/03	0,74	0,0419					
	31/03	30/03	0,70	0,0372					
	05/04	30/03	0,63	0,0408					
	06/04	05/04	0,71	0,0413					
	07/04	05/04	0,71	0,0400					
	13/04	12/04	0,77	0,0382					
			0,78	0,0387					
	20/04	12/04	0,83	0,0422					
	06/05	05/05	0,74	0,0430					
	10/05	05/05	0,65	0,0449					
		média	0,691	0,0393					
		Rin %	39,5	34,1					
		d.p.	0,085	0,00					
		CV%	12,3	10,2					

Quadro 39 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 18.

Alb. Póvoa e Meadas (Portalegre)																				
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	
Março	13/04	12/04	3,85	0,1863	Abril	13/04	12/04	4,2	0,2029	Maio	10/05	05/05	4,29	0,2385	Junho	22/06	21/06	5,63	0,3162	
PR(12/04)					PR(12/04)					PR(05/05)					PR (21/06)			5,13	0,2884	
					PR(05/05)	06/05	05/05	4,44	0,2270					PR (22/06)	23/06	22/06	5,72	0,2841		
																(1/2)	5,92	0,2992		
																	média	5,6	0,2970	
																	Rin %	14,1	10,8	
																		d.p.	0,34	0,01
																		CV%	6,0	4,8

Quadro 40 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 19.

Alb. Corgas (Castelo Branco)				
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,2	0,0168
PR(27/07)				

Quadro 41 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 20.

Alb ^a . Meimoa (Penamacor)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	06/04	05/04	0,13	0,0077	Julho	28/07	27/07	0,29	0,0221
PR(05/04)					PR(27/07)				

Quadro 42 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 21.

Açude de Baságueda (Penamacor)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	06/04	05/04	0,17	0,0103	Julho	28/07	27/07	2,11	0,1228
PR(05/04)					PR(27/07)				

Quadro 43 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 22.

Alb ^a . da Idanha (Idanha-a-Nova)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	06/04	05/04	1,81	0,1005	Julho	28/07	27/07	1,98	0,2169
PR(05/04)	07/04	05/04	1,46	0,0792	PR(27/07)				
		média	1,635	0,0899					
		Rin %	21,4	23,7					
		d.p.	0,25	0,02					
		CV%	15,1	16,8					

Quadro 44 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 23

Alb ^a . Marateca (Fundão)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	31/03	30/03	1,13	0,0581	Julho	28/07	27/07	2,7	0,1555
PR(30/03)	05/04	30/03	0,98	0,0622	PR(27/07)				
		Média	1,06	0,0601					
		Rin %	14,2	6,7					
		d.p.	0,11	0,00					
		CV%	10,1	4,8					

Quadro 45 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 24.

Alb ^a . do Pisco (Castelo Branco)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	31/03	30/03	1,18	0,0605	Julho	28/07	27/07	1,51	0,0895
PR(30/03)	05/04 06/04	30/03	1,07	0,0683	PR(27/07)				
		05/04	1,23	0,0698					
		Média	1,16	0,0662					
		Rin %	13,8	14,0					
		d.p.	0,08	0,00					
		CV%	7,1	7,5					

Quadro 46 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 25.

Alb ^a . Cova do Viriato (Covilhã)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Abril	13/04	12/04	0,77	0,0383	Mai	17/06	16/06	0,95	0,0564	Junho	22/06	21/06	0,98	0,0593
PR(12/04)					PR(16/06)					PR (21/06)				

(Continuação) Alb ^a . Cova do Viriato (Covilhã)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,88	0,0549	Agosto	22/09	21/09	1,3	0,0766	Setembro	22/09	21/09	4	0,2085
PR(27/07)					PR(21/09)					PR(21/09)				

Quadro 47 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 26.

Alb ^a . Capinha (Fundão)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	31/03	30/03	2,35	0,1176	Julho	28/07	27/07	5,39	0,3042
PR(30/03)	05/04	30/03	2,14	0,1309	PR(27/07)				
	06/04	05/04	2,46	0,1344					
		média	2,32	0,1276					
		Rin %	13,8	13,2					
		d.p.	0,16	0,01					
		CV%	7,0	6,9					

Quadro 48 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 27.

Alb ^a . Penha Garcia (Castelo Branco)				
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,19	0,0166
PR(27/07)				

Quadro 49 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 28.

Alb ^a . da Toulica (Sertã)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	06/04	05/04	0,76	0,0439	Julho	28/07	27/07	1,35	0,0808
PR(05/04)	07/04	05/04	0,90	0,0499	PR(27/07)				
		média	0,83	0,0469					
		Rin %	16,9	12,8					
		d.p.	0,10	0,00					
		CV%	11,9	9,05					

Quadro 50 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 29.

Alb ^a . St. Luzia (Pampilhosa da Serra)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Abril	06/04	05/04	0,66	0,0381	Maior	17/06	16/06	0,21	0,0147	Junho	28/07	27/07	0,24	0,0192
PR(05/04)					PR(16/06)					PR(27/07)				

(Continuação) Alb ^a . St. Luzia (Pampilhosa da Serra)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	0,28	0,0216	Agosto	22/09	21/09	0,35	0,0217
PR(27/07)					PR(21/09)				

Quadro 51 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 30.

Chamiço (Alcobaça)				
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	26/03	25/03	1,64	0,0897
PR(25/03)	31/03	30/03	1,69	0,0856
	05/04	30/03	1,44	0,0900
	06/04	05/04	1,63	0,0913
	07/04	05/04	1,75	0,0942
	13/04	12/04	1,83	0,0892
		média	1,663	0,0900
		Rin %	23,4	9,6
		d.p.	0,13	0,00
		CV%	8,0	3,1

Quadro 52 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 31.

Aç. Ribeiro da Serra (Oleiros)				
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	31/03	30/03	0,12	0,0093
PR(30/03)				

Quadro 53 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 32.

Pt. Meimoa (Penamacor)																			
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	13/04	12/04	1,5	0,0733	Abril	13/04	12/04	2,22	0,1080	Maio	10/05	05/05	2,39	0,1468	Junho	22/06	21/06	4,05	0,229
PR(12/04)	20/04	12/04	1,88	0,0949	PR(12/04)					PR(05/05)					PR (21/06)				
					PR(05/05)	06/05	05/05	2,29	0,1201	PR(16/06)	17/06	16/06	2,59	0,1485					
		média	1,69	0,0841			média	2,26	0,1141			média	2,49	0,14765					
		Rin %	22,5	25,7			Rin %	3,1	10,6			Rin %	8,0	1,2					
		d.p.	0,27	0,02			d.p.	0,05	0,01			d.p.	0,14	0,00					
		CV%	15,9	18,2			CV%	2,2	7,5			CV%	5,7	0,8					

(Continuação) Pt. Meimoa (Penamacor)														
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Julho	28/07	27/07	6,44	0,3626	Agosto	22/09	21/09	18,5	0,98	Setembro	22/09	21/09	4,45	0,2285
PR(27/07)					PR(21/09)					PR(21/09)				

Quadro 54 - Estudo dos resultados obtidos relativos à amostra 33.

Vale da Casa (Penamacor)									
Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs	Amostra	Data cal.	Data PR padrões cal.	[As] (µg/l)	Abs
Março	31/03	30/03	1,25	0,0640	Julho	28/07	27/07	4,09	0,2325
PR(30/03)	05/04	30/03	1,16	0,0733	PR(27/07)				
		média	1,205	0,0687					
		Rin %	7,5	13,5					
		d.p.	0,06	0,01					
		CV%	5,3	9,6					

